

修士学位論文

題名

電子捕獲衝突における散乱イオンの電子状態を
区別した分子の解離ダイナミクス

指導教授 城丸 春夫 教授

平成 30年 1月 10日 提出

首都大学東京大学院

理工学研究科 分子物質化学専攻

学修番号 16880320

氏名 高橋航大

目次

第1章 序論	1
1.1 低速多価イオン衝突	2
第2章 実験	5
2.1 ECRIS	7
2.2 実験装置	9
2.2.1 均一電場型クーロン爆発イメージング装置	9
2.2.2 位置有感検出器	10
2.2.3 価数選別部	14
2.3 Ar^{8+} (120 keV) - Ar 衝突実験	16
2.4 計算手法	21
2.4.1 TOF キャリブレーション	21
2.4.2 KER	22
2.4.3 遅延解離の寿命計算	23
第3章 結果と考察	25
3.1 N_2	25
3.1.1 TOF スペクトル	26
3.1.2 Coincidence Map	27
3.1.3 KER	29
3.2 CO	34
3.2.1 TOF スペクトル	35
3.2.2 Coincidence Map	35
3.2.3 KER	37
3.3 CO_2	40
3.3.1 TOF スペクトル	40
3.3.2 Coincidence Map	41

3.3.3 遅延解離過程	44
3.3.4 KER	45
3.4 OCS.....	48
3.4.1 TOF スペクトル	48
3.4.2 Coincidence Map	49
3.4.3 KER	52
3.5 C ₂ H ₄	56
3.5.1 TOF スペクトル	56
3.5.2 Coincidence Map	58
3.5.3 遅延解離過程	61
3.5.4 KER	64
第4章 まとめ	66
参考文献.....	67
謝辞.....	71
発表論文.....	72

第1章 序論

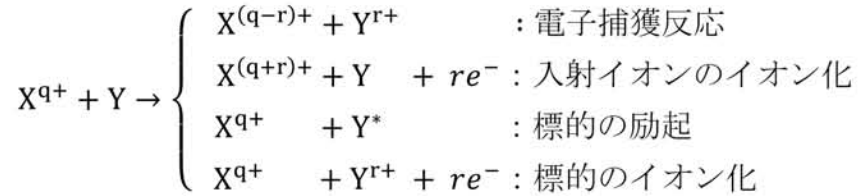
本論分は首都大 ECR イオン源を用いた、多価イオンといくつかの基本的な分子との衝突実験についてまとめたものである。

分子を多重イオン化する方法として、軟 X 線による内殻イオン化[1-8]、電子衝突[9-15]、高強度レーザー照射[16-25]、多価イオン衝突[26-67]などがある。多重イオン化された標的分子は多くの場合クーロン反発によって解離する。この過程をクーロン爆発過程という。解離イオン（反跳イオン）の位置有感飛行時間計測を行い、運動量ベクトルを解析することで解離する瞬間の多価分子イオンの構造や解離ダイナミクスに関する知見が得られる。

多価イオンは大きなポテンシャルエネルギーを持ち、反応性の高い物質である。そのため分子との衝突では複数の電子が移行する多電子捕獲が可能である。この多価イオンの特徴を生かし、本研究では様々な分子を標的とした多価イオン衝突実験を行い、分子の解離ダイナミクスについて考察した。この章では、低速多価イオン衝突の一般的解説および散乱イオン測定の意義、目的について、本研究を補足する形で述べていく。

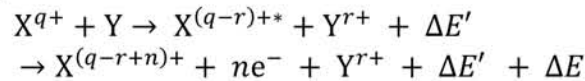
1.1 低速多価イオン衝突

多価イオンと原子・分子が衝突するとき、単に玉突きの運動量のみが変化する弾性衝突過程、励起や電離が起きる非弾性衝突過程が考えられる。想定される非弾性衝突過程としては基本的に以下の4つが挙げられる。



これらの反応断面積は衝突粒子間の相対速度によって異なり、水素原子の1s軌道にある電子の古典的な速度1 a.u. ($\approx 2.19 \times 10^6$ m/s)を基準に「高速衝突」と「低速衝突」に便宜的に分類される。高速衝突では、多価イオンと標的の相互作用時間が短いため標的に束縛された電子が多価イオンに捕まりにくく、電子捕獲反応断面積は小さくなる。一方、多価イオンが標的の電子を弾き飛ばしやすくなるので標的のイオン化断面積が大きくなり、また多価イオン自身の電子が剥がされるので入射イオンのイオン化断面積も大きくなる。低速衝突では、イオンと標的が電子の運動速度以下に近づくので、多価イオンのクーロン力によって引き出された標的内の電子は多価イオンの電子軌道に移りやすくなり、電子捕獲反応が主要になる。また、イオン種、衝突速度、価数、衝突径数などに依存して各反応の断面積も異なるのが特徴である。本研究で用いた多価イオンの速度は120 keV Ar⁸⁺で0.35 a.u. ($\approx 7.61 \times 10^5$ m/s)、60 keV Ar⁴⁺で0.25 a.u. ($\approx 5.28 \times 10^5$ m/s)であり、イオン化よりも電子捕獲が優勢である。

多価イオンは非常に大きなポテンシャルエネルギーを持つため、一度に複数の電子が移行する多電子捕獲過程も可能である。多電子捕獲の一般的な反応式は以下のとおりである。



これは価数 q の多価イオンが標的から r 個の電子を捕獲し、多重励起状態から脱励起して n 個の電子を放出した過程である。このとき放出された電子をオージェ電子といい、この反応を自動電離という。また、電子捕獲の後、自動電離を起こし最終的に $(r-n)$ 個の電子を捕獲する反応をTransfer Ionizationとも呼ぶ。多電子捕獲は発熱反応であり、発熱分($\Delta E'$)は X , Y の運動エネルギーとオージェ電子の運動エネルギー(ΔE)および $X^{(q-r+n)+}$ と (Y^{r+}) が生成するためのエネルギーと過剰の内部エネルギーの収支で決まる。

このような反応は古典的オーバーバリアモデル(Classical Over Barrier model ; COB)でよく説明される[68,69]。概念図を図1-1に示す。多価イオンが標的に近

づくとも価イオンの深いポテンシャルの谷と標的の谷が重なり、両者の間のポテンシャル障壁が下がっていく(図 1-1 の①)。そして電子のエネルギーよりもポテンシャル障壁が下がったとき、電子が多価イオンと標的の間を移動できるようになる(図 1-1 の②)。その後、多価イオンと標的の距離が広がるとポテンシャル面が上がり、このとき電子が多価イオン側にあると電子が捕獲される。オージェ電子が放出されるのは多価イオンが複数の電子を捕獲し、多重励起状態となったときである(図 1-1 の③)。

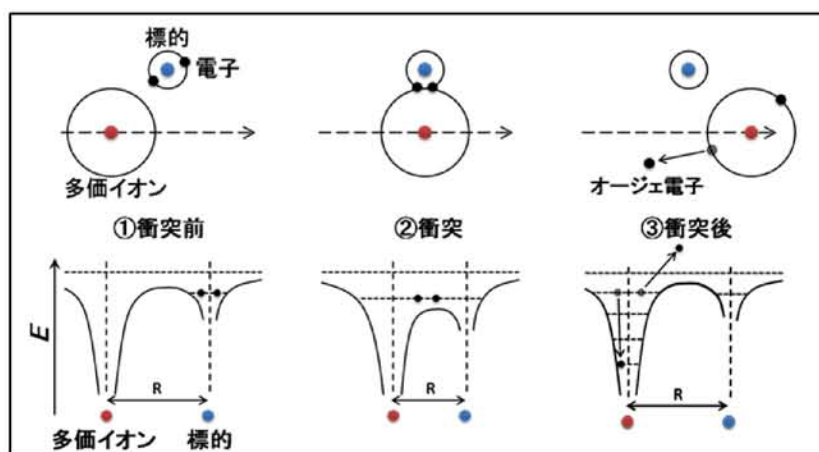


図 1-1 COB モデルの概念図

衝突後の多価イオン（散乱イオン）がオージェ電子を放出する過程は衝突径数と関係がある。多価イオン衝突実験において衝突径数を意図的にコントロールすることは不可能であるが、散乱イオンを測定することで衝突径数について考察することができる。図 1-2 は Ar^{8+} と原子標的が衝突し 2 電子捕獲が起こったときのポテンシャル曲線の概念図である。多価イオンと標的は分子間力を除けば原子間距離が小さくなるまでほぼ一定のエネルギーを持つ。一方、電子捕獲後はクーロン反発によって近似的に R^{-1} に比例するポテンシャルとなる。

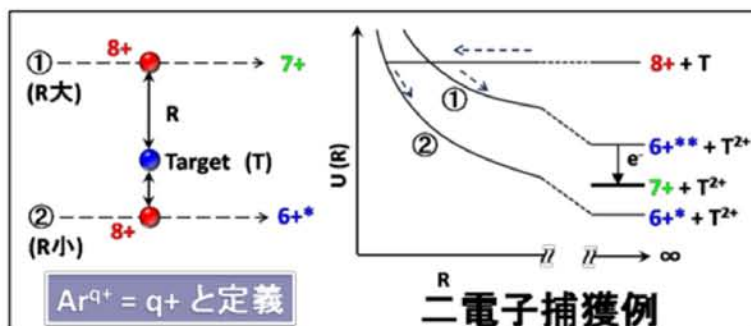


図 1-2 Ar^{8+} -原子衝突の 2 電子捕獲ポテンシャル曲線概略図

ここで①で電子捕獲が起こると距離 R が大きいので両者のポテンシャル障壁は高くなる。多価イオンは高いポテンシャルエネルギーを持つ電子を捕獲するため多重励起状態となる。これが脱励起する際にオージェ電子を放出し安定化する。②で電子捕獲が起こると距離 R が小さいので両者のポテンシャル障壁は①の場合よりも低くなる。多価イオンは低いポテンシャルエネルギーを持つ電子を捕獲するためオージェ電子放出をしなくてもエネルギー的に安定である。ここでポテンシャルの交点①と②で電子捕獲される確率が同じならば、衝突径数の大きい①の方が断面積は大きい。G. Astner *et al* の低速多価イオン衝突実験によると散乱イオンの 1 オージェ電子放出過程 ($\text{Ar}^{8+} + \text{Ar} \rightarrow \text{Ar}^{7+} + \text{Ar}^{2+} + e^-$) の反応断面積は $(23 \pm 2) \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ 、オージェ電子放出の無い過程 ($\text{Ar}^{8+} + \text{Ar} \rightarrow \text{Ar}^{6+} + \text{Ar}^{2+}$) の反応断面積はより小さく $(3.1 \pm 0.6) \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ であった[70]。ここから、2 電子捕獲 1 オージェ電子放出過程のイベントの方が 2 電子捕獲 0 オージェ電子放出過程に比べて衝突径数が大きいことが示唆される。当研究室の早川は Ar^{8+} - CD_3OH 衝突の 2 電子捕獲反応において、1 オージェ電子放出の散乱イオン Ar^{7+} のイベントで観測された $\text{CD}_3\text{OH}^{2+}$ が、オージェ電子放出なしの Ar^{6+} のイベントでは高い振動励起状態となり解離することから、散乱イオンの終状態から標的分子の解離を区別できることを示した[71]。以上を踏まえて本研究では、同じ電子捕獲数でもオージェ電子放出数を区別した解離イベントを選別し、散乱イオンの電子状態と解離ダイナミクスの相関に関する知見を得ることを目的とした。

第2章 実験

実験装置外略図を図 2-1 に示す。TMU-ECRIS から引き出した 120 keV Ar^{8+} と 60 keV Ar^{4+} を衝突領域手前の偏向電極で制御し、標的分子と垂直に衝突させた。衝突領域から反跳イオンを均一電場により引き出し、 $\phi 120\text{ mm}$ の MCP とバックギャモン形アノードを組み合わせた位置有感検出器を用いて検出した。同時に、衝突領域下流の偏向電極で散乱イオンを価数分離し、さらに可動式スリットで特定の価数の散乱イオンのみを切り出した。 N_2 を標的分子としたときの測定トリガーは Ar^{6+} と Ar^{5+} である。 CO 、 CO_2 、 OCS を標的分子としたときの測定トリガーは Ar^{7+} と Ar^{6+} である。 C_2H_4 標的では 120 keV Ar^{8+} と 60 keV Ar^{4+} の速度の異なる多価イオン 2 種類で衝突実験を行い、 Ar^{8+} での測定トリガーが Ar^{7+} と Ar^{6+} 、 Ar^{4+} での測定トリガーは Ar^{3+} と Ar^{2+} である。全実験において切り出した散乱イオンを測定トリガーとし、オージェ電子放出数を区別した解離イベントを選別した。

標的ガスを導入したときの衝突チャンバー内の圧力は $\sim 4.0 \times 10^{-5}\text{ Pa}$ であった (ガス導入前の圧力は $2.2 \times 10^{-7}\text{ Pa}$)。測定時間は表 2-1 のようになった。

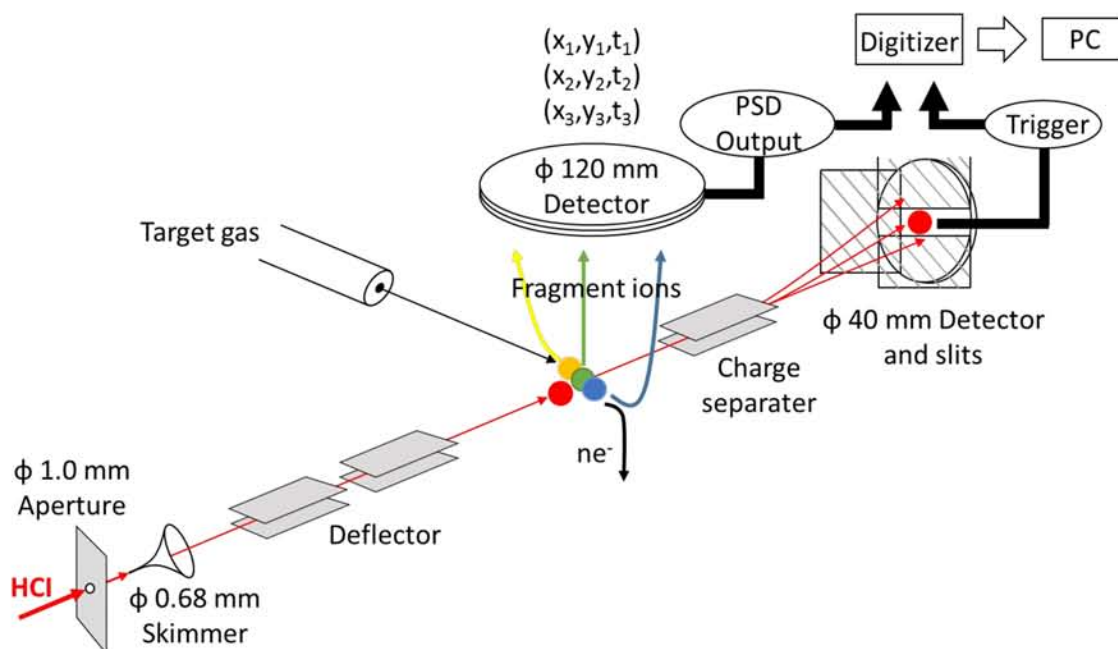


図 2-1 実験装置概略図

表 2-1 各実験の測定時間

標的分子	Ar ⁷⁺ (Ar ³⁺)	Ar ⁶⁺ (Ar ²⁺)	Ar ⁵⁺
N ₂	-	7h28m	12h11m
CO	6h35m	9h42m	-
CO ₂	8h58m	9h33m	-
OCS	8h19m	14h01m	-
C ₂ H ₄ (-Ar ⁸⁺)	15h05m	21h12m	-
C ₂ H ₄ (-Ar ⁴⁺)	14h06m	13h03m	-

以下に実験装置をイオン源、衝突領域、散乱イオン検出部に分け記述する。

2.1 ECRIS

本研究では、首都大の多価イオン源（TMU-ECRIS）で生成された多価イオンを用いて実験を行った。ECRIS の概略図を図 2-2 に示す。

ECRIS は、プラズマを点火し維持するために超高真空下での運転が原理的に不可能であるため、生成されるイオンの価数は中程度である。また、引き出されたイオンのエネルギー幅が比較的大きく、準安定状態のイオンが混入してしまうという欠点もあるが、大電流のイオンビームを比較的安定に引き出せるという特徴がある。

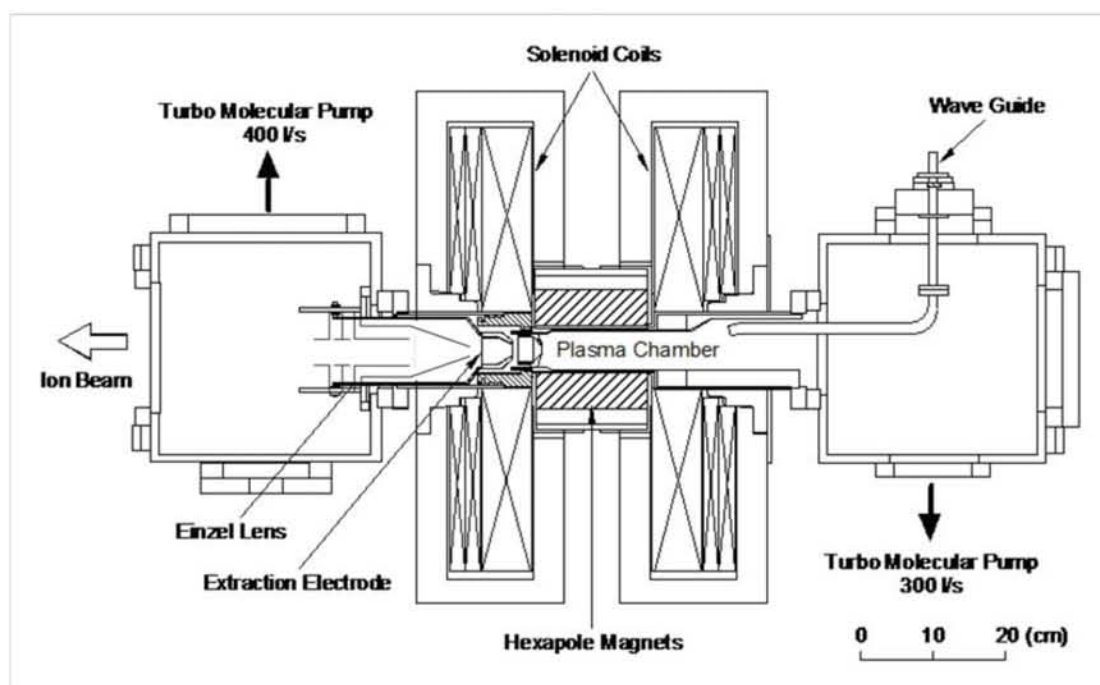


図 2-2 ECRIS 外略図

ECRIS はプラズマチャンバー、6 極磁石、2 つのミラーコイル、マイクロ波源で構成されている。6 極磁場中をサイクロトロン運動している電子が 14.25 GHz の周波数のマイクロ波によって加速され、標的原子と衝突し、連続的にイオン化することによって多価イオンを生成する。ECRIS では軸方向はミラー磁場、動径方向は 6 極磁場を用いることでプラズマを閉じ込めている。またプラズマチャンバーを引き出し側より高電位にすることで、多価イオンを引き出している。

TMU-ECRIS とビームラインの全体図を図 2-3 に示す。15 kV で引き出した Ar^{8+} ビームは引き出しチャンバー内のアインツェルレンズによって収束し、価数分

析器 (Analyzing Magnet) によって選別される。その後、磁石 (Switching Magnet) で曲げて実験用ビームラインに輸送している。

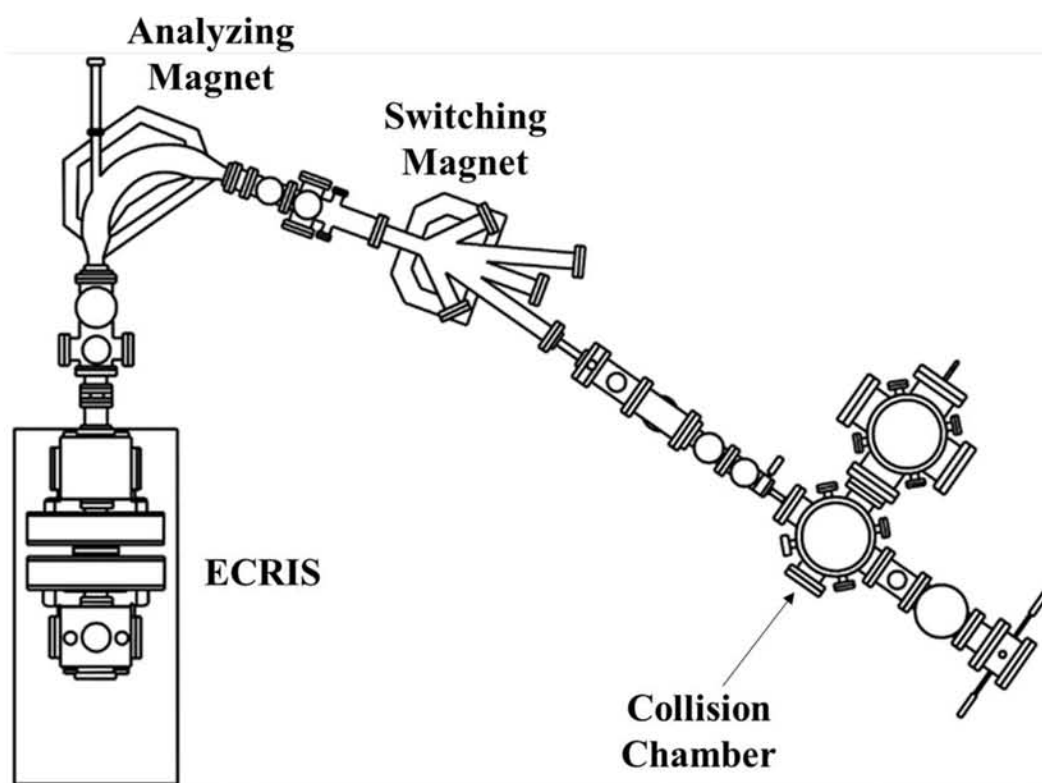


図 2-3 ビームライン全体図

2.2 実験装置

2.2.1 均一電場型クーロン爆発イメージング装置

この装置は当研究室の中太が 2008 年度に製作したものであり、均一な電場中を反跳イオンが飛行できることが特徴である[36]。65 eV の N^+ が TOF 軸に対し、垂直方向に解離したときでも ϕ 120 mm の MCP で検出できるように設計されている。装置の外形は、高さ約 180 mm \times 直径 210 mm の円柱と高さ 130 mm \times 直径 120 mm の円柱を組み合わせたものであり、断面図は凸の形をしている (図 2-4)。この装置の特徴は、多価イオンビームが電場の影響を受ける距離を短くすることで、ビームを装置外に通り抜けられるようにしたことである。多価イオンビームが衝突領域を通過する際、電場の影響を受けてビームの軌道が変化する。そのため、電場の影響が大きいと散乱イオンは発散し、測定トリガーである散乱イオンの価数選別が困難になる。そこで、MCP 近傍の電極の内径は MCP の径と同じ直径 120 mm と大きいのに対し、衝突領域近傍の電極の内径は 36 mm である。電極の径の大きさは 4 パターンあり、TOF 軸方向に対して垂直に解離したときの反跳イオンの軌道に沿うように場所によって径の大きさを変えている。その結果、高エネルギーの反跳イオンの検出が可能になり、散乱イオンは電場の影響が少なく衝突領域を通り抜けることが出来る。

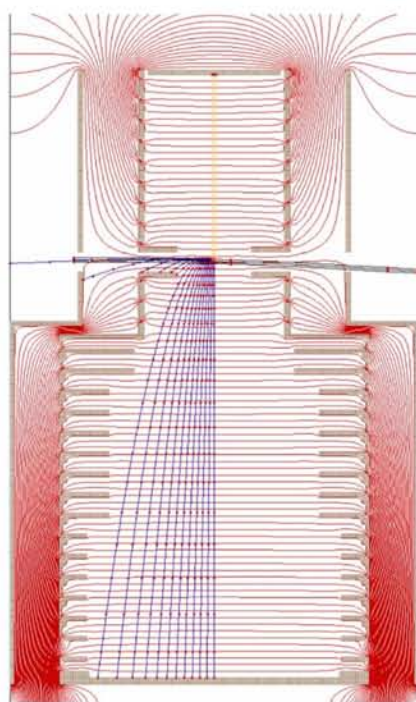


図 2-4 均一電場型クーロン爆発イメージング装置断面図

2.2.2 位置有感検出器

本研究で用いた検出器は直径 120 mm の MCP と一体になったバックギャモン型アノードを用いた位置有感型の二次元検出器である (図 2-5)。セラミックプレートを挿入しない場合、MCP で増幅された電子の塊は、MCP とアノード間で加速されアノードに到達する。二次元アノードにより検出するにはある程度電荷が広がらなければならないので、アノードと MCP の間隔をある程度あけなければならない。そのため、検出器の有効面の周辺では外場の影響で像が乱れる。高抵抗のプレートを挿入し、プレート内で電子の塊を広げることで、MCP とアノードの間隔を短くすることが可能となり、像の乱れを防ぐことが出来る。

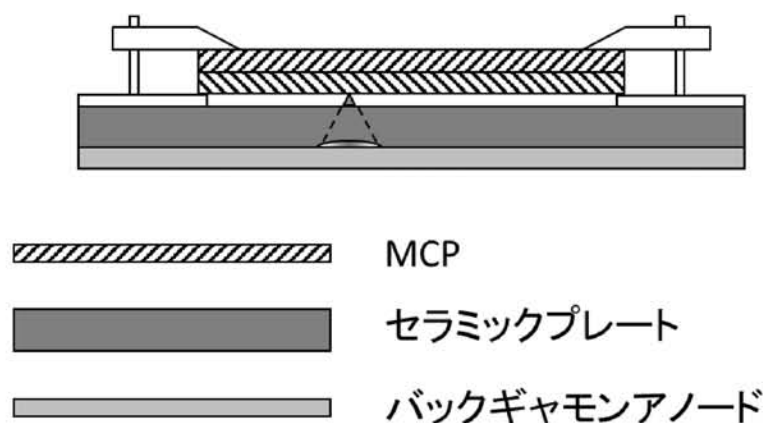


図 2-5 二次元検出器の構成

解離イオンが位置有感検出器に到着すると、検出器から図 2-6 のような電荷積分型増幅器 (荷電有感型前置増幅器 142B ORTEC) の信号が 4 つ (ch^{++} , ch^{+} , ch^{-} , ch) 出力される。この階段状のグラフは横軸に時間(ns)、縦軸に電圧(V)をプロットしたものである。グラフは 1 ns 毎に得られる信号を 4000 点プロットしているため、横軸のスケールは 4 μs となる。図は 2 つのイオンを検出した場合の一例である。142B の Energy out の信号は積分型であるので、階段の立ち上がり時間がイオンの検出時間に該当し、4 つの信号の立ち上がる時間に差異はほとんどない。このように得られた信号を以下の手順で解析することで解離イオンの検出位置と TOF を算出している。

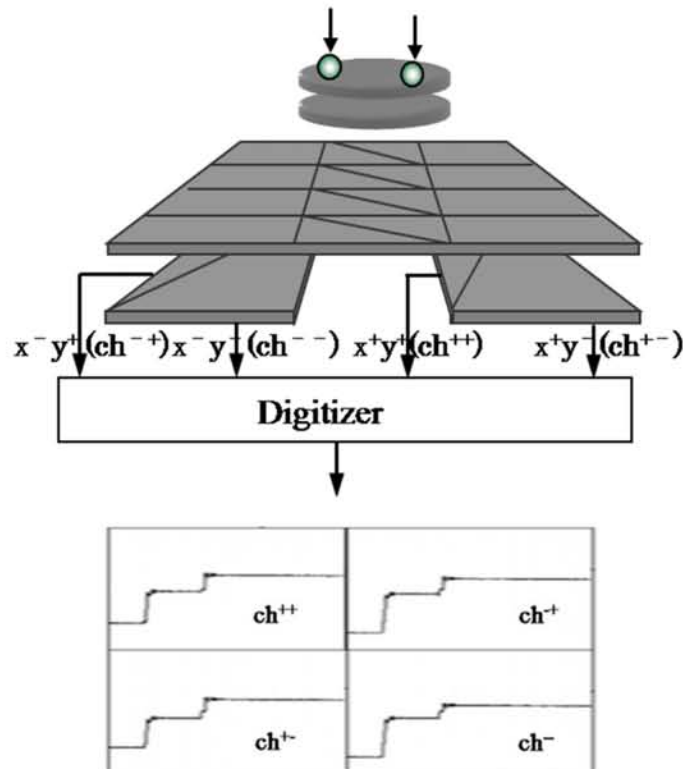


図 2-6 PSD と出力される信号

[1] 実験で得られる TOF

実験で得られる TOF は図 2-7 のような波形を解析することで算出している。今回の実験では散乱イオンを反跳イオンの測定トリガーとしているため、衝突してから散乱イオンが検出されるまでの時間差がある。そこで散乱イオンを検出した時点から $1\text{ }\mu\text{s}$ (Ar^{4+} では $1.4\text{ }\mu\text{s}$) 遡った時点をも TOF の仮の原点と定め、Ar 標的衝突実験を行いキャリブレーションし、反跳イオンの真の TOF を算出した。初めに検出したイオンの TOF は階段の一段目の立ち上がりの x 座標、2 番目に検出したイオンの TOF は 2 段目の立ち上がりの x 座標である。解析はまずプリアンプから出力される 4 つの波形信号の足し合わせから行う。信号の立ち上がる時間はほぼ等しいので、この足し合わせで信号を明確にして解析している。その後、データ解析プログラムによってノイズの影響を除去するスムージング処理を行うことで図 2-8 のようになる。この作業では、 $0 \sim 4000 - \delta t$ の範囲内で散乱イオン検出からの経過時間 t が $V(t + \delta t) = V(t)$ を満たす点が $\delta t = 240\text{ ns}$ 以内にある場合、この 2 点の間の V に $V(t)$ を代入している。この工程を経てスムージングされた階段状の信号の段差の中点の時間を TOF としている。また、段差の時間

は約 90 ns であるため、それより短い時間に次のイオンが到着しても検知されない。

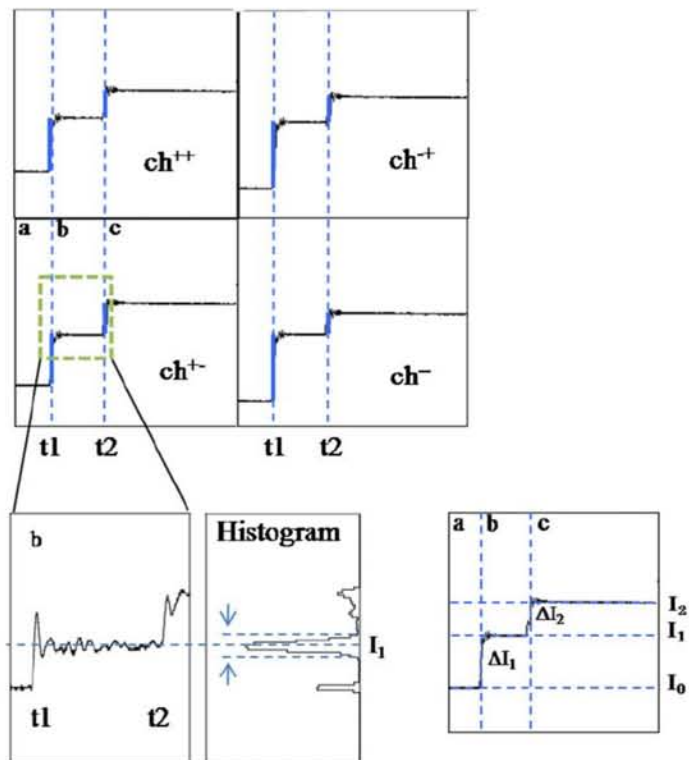


図 2-7 プリアンプから出力される信号

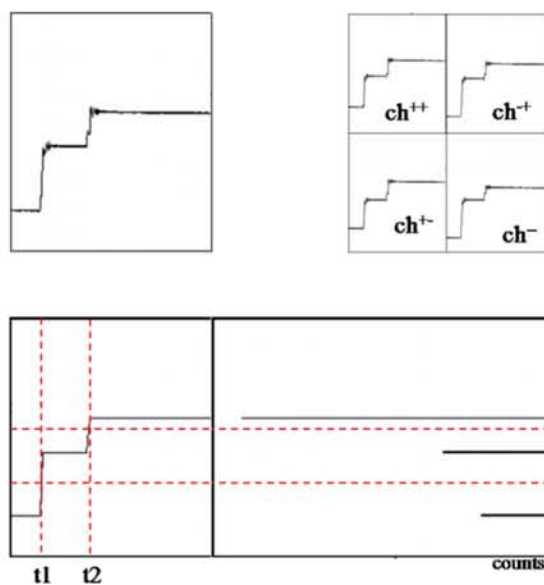


図 2-8 プリアンプから出力された信号の処理手順

[2] 位置情報

検出イオンの検出位置情報(x,y)も TOF と同様に 4 つの信号から算出される。検出位置の解析の際には縦軸の電圧に着目している。グラフの波形を段差毎に区切り、領域 a,b,c と定め、領域の電圧を V_0, V_1, V_2 となるため、信号 ch^{++} の電圧は $V_0^{++}, V_1^{++}, V_2^{++}$ となる。ここで、領域間にある段差は電位差に該当するので、電位差 ΔV^{++} は

$$\Delta V_1^{++} = V_1^{++} - V_0^{++}, \quad \Delta V_2^{++} = V_2^{++} - V_1^{++}$$

となる。同様に $\Delta V^{+-}, \Delta V^{-+}, \Delta V^{--}$ も算出される。よって、検出位置 x_n, y_n は

$$x'_n \propto \frac{a_1 \Delta V_n^{++} + a_2 \Delta V_n^{+-}}{a_1 \Delta V_n^{++} + a_2 \Delta V_n^{+-} + a_3 \Delta V_n^{-+} + a_4 \Delta V_n^{--}} \times b_x + c_x$$

$$y'_n \propto \frac{a_1 \Delta V_n^{++} + a_3 \Delta V_n^{-+}}{a_1 \Delta V_n^{++} + a_2 \Delta V_n^{+-} + a_3 \Delta V_n^{-+} + a_4 \Delta V_n^{--}} \times b_y + c_y$$

となる。ここで a,b,c はそれぞれのプリアンプの利得の違いを補正するパラメータであり、暗電流測定を基に算出した。今回の測定では

$$x'_n \propto \frac{1.17 \Delta V_n^{++} + 1.13 \Delta V_n^{+-}}{1.17 \Delta V_n^{++} + 1.13 \Delta V_n^{+-} + 1.215 \Delta V_n^{-+} + 1.2 \Delta V_n^{--}} \times 55.8 + 1.79$$

$$y'_n \propto \frac{1.17 \Delta V_n^{++} + 1.215 \Delta V_n^{-+}}{1.17 \Delta V_n^{++} + 1.13 \Delta V_n^{+-} + 1.215 \Delta V_n^{-+} + 1.2 \Delta V_n^{--}} \times 23.5 - 0.50$$

となる。ここで、 x'_n は直径 40 mm の MCP に対する値であり、本研究で使用している 120 mm に変換して、

$$x_n = 3 \times x'_n$$

$$y_n = 3 \times y'_n$$

で与えられる。

2.2.3 価数選別部

衝突領域には解離イオンを引き出すため均一電場がかけられており、散乱イオンはその価数に応じて軌道が変化する。しかし、この電場のみでは偏向角を調整することができないため、ビームラインの下流側に衝突領域とは逆の電場を作る偏向電極を設置し、検出器直前のスリットで特定の価数の散乱イオンを切り出し、価数選別を行っている。このイオン光学系を用いた衝突実験において、価数の異なる散乱イオンの分離が不完全であることが問題となっていた[59]。そこで本研究では、イオン軌道シミュレーションソフト SIMION を用いて、異なる価数の散乱イオンの分離幅が大きくなるような偏向電極の位置を検討した(図 2-9、図 2-10)。

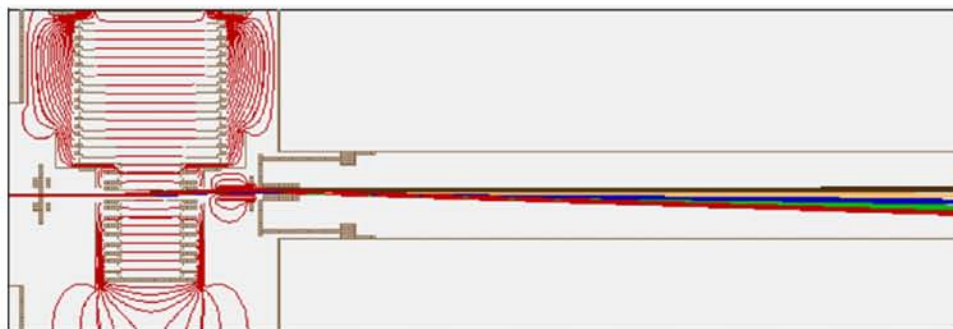


図 2-9 シミュレーション上での散乱イオンの軌道 ($\text{Ar}^{4+} \sim \text{Ar}^{8+}$)

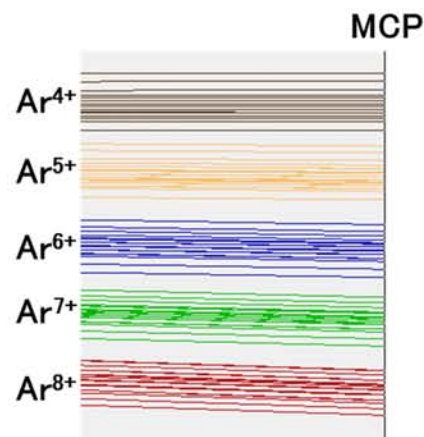


図 2-10 散乱イオンが分離している様子 ($\text{Ar}^{4+} - \text{Ar}^{8+}$)

シミュレーションの例を図 2-11 に示す。偏向電極の設置場所を決めるために、検出位置でのビーム直径とスポット間隔を様々な位置に対して計算した。その結果、衝突中心からの距離 75 mm に偏向電極を置くと、径が小さく価数による分離が大きい、つまり価数選別しやすいことが分かった。このシミュレーション結果を元に新たな価数選別器を製作した(図 2-12)。

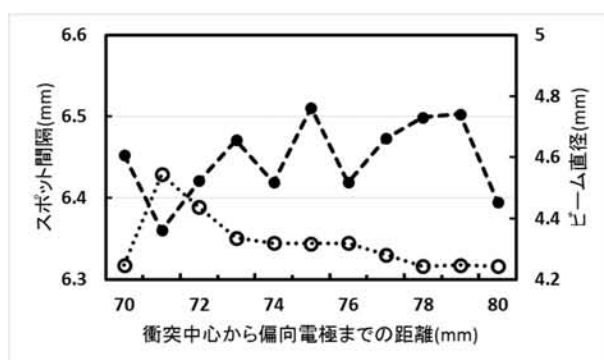


図 2-11 偏向電極の位置を変化させて得られたビーム直径と隣接する価数のビームの分離度



図 2-12 製作した偏向電極

表 2-2 にシミュレーションの結果と Ar^{8+} (120 keV) - Ar の衝突実験で得られた結果を示す。この結果はそれぞれの価数の散乱イオンのスポットの中心間の距離を示したものである。実験値は概ねシミュレーション通りの結果となった。

表 2-2 シミュレーションと実験の比較

散乱イオン	シミュレーション	実験値
$\text{Ar}^{7+} \sim \text{Ar}^{6+}$	7.53	8.0
$\text{Ar}^{6+} \sim \text{Ar}^{5+}$	8.17	8.1

2.3 Ar^{8+} (120 keV) - Ar 衝突実験

新たに製作した偏向電極をビームラインに組み込み、動作確認として Ar を標的とした衝突実験を行った。図 2-13 に散乱イオンの検出位置情報を示す。図中の円は ϕ 40 mm の MCP を表している。衝突直後に偏向電極で価数選別を行い、最も高価数の散乱イオンから順に検出器の下部で検出される。ビーム強度の強い Ar^{8+} が MCP で検出されないような電圧を偏向電極に印加した。また、検出器右上部分で検出されているのはスリットやビームラインの内壁に当たって放出された二次電子であると考えられる。ここから特定の散乱イオンのみをスリットで切り出し、反跳イオンの TOF スペクトルを測定した。

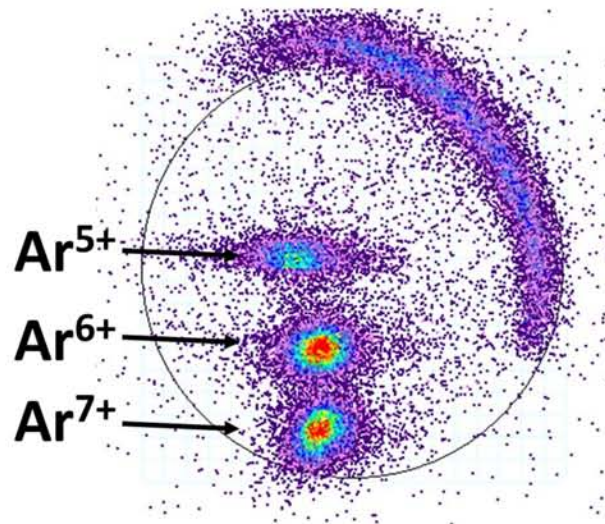


図 2-13 散乱イオンの検出位置

図 2-14 に散乱イオンが Ar^{7+} 、 Ar^{6+} 、 Ar^{5+} のときの反跳イオンの TOF スペクトルを示す。散乱イオン Ar^{7+} では、 Ar^+ ~ Ar^{3+} の反跳イオンが観測され、1 電子捕獲過程が優勢であった。 Ar^{6+} では、 Ar^{2+} ~ Ar^{5+} の反跳イオンが観測され、3 電子捕獲 1 オージェ電子放出過程が優勢であった。 Ar^{5+} では、 Ar^{3+} ~ Ar^{6+} の反跳イオンが観測され、5 電子捕獲 2 オージェ電子放出過程が優勢であった。

散乱イオン Ar^{6+} での TOF スペクトルにおいて、 Ar^+ の反跳イオンのスペクトルが全く観測されていないことから、測定トリガーに Ar^{7+} が混ざっていないことが分かる。また Ar^{5+} での TOF スペクトルでは、 Ar^+ と Ar^{2+} の反跳イオンが全く観測されていないことから測定トリガーに Ar^{7+} と Ar^{6+} が混ざっていないことが分かる。測定トリガーとする散乱イオンに、より低価数の散乱イオンが混入している可能性も示唆されるが、実験値とシミュレーション結果が概ね一致している

ことから、分離できていると判断した。

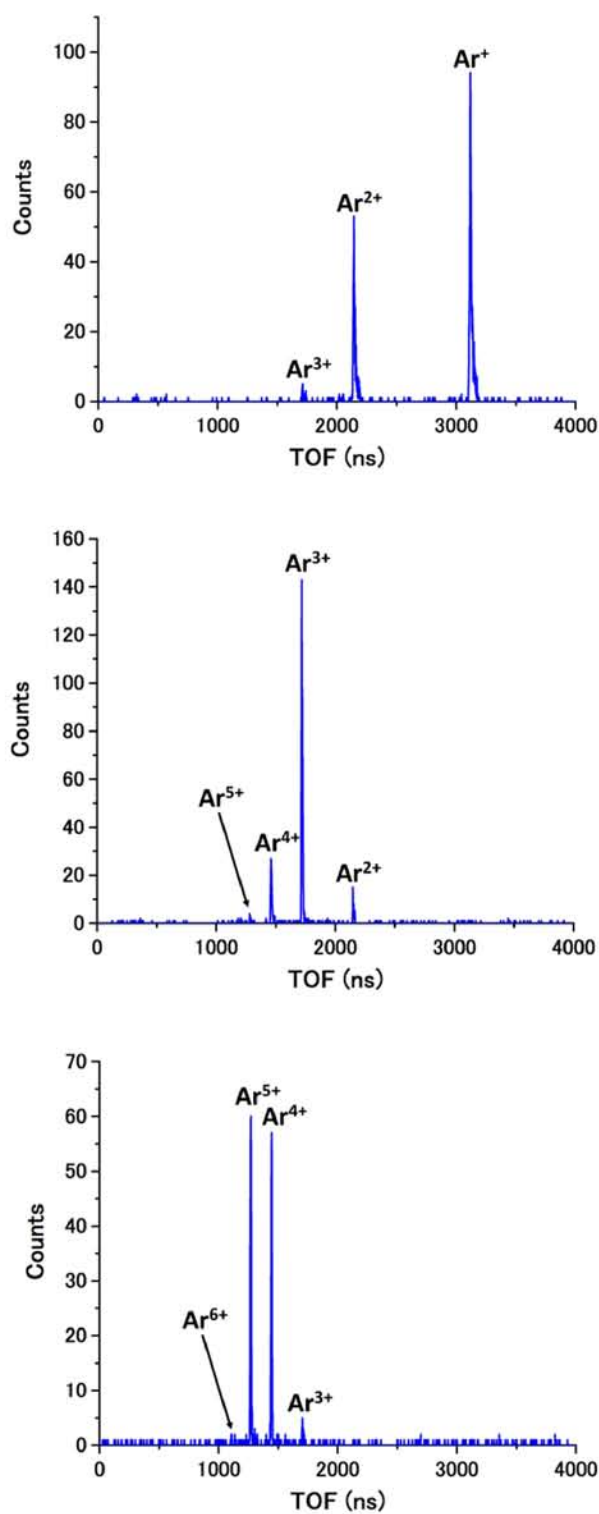


図 2-14 散乱イオン別の反跳イオンの TOF スペクトル
(上 : Ar^{7+} 中 : Ar^{6+} 下 : Ar^{5+})

異なる価数の散乱イオンの分離が十分であることを確認できたので、分子を標的とした衝突実験を行った。 C_2H_4 の多重電離に伴う解離においては、 C_2H_3^+ や C_2H_2^+ など質量電荷比の差が非常に小さい反跳イオンが存在し、それらの反跳イオンの TOF スペクトルが重なり合うという問題点があった。(図 2-15)。

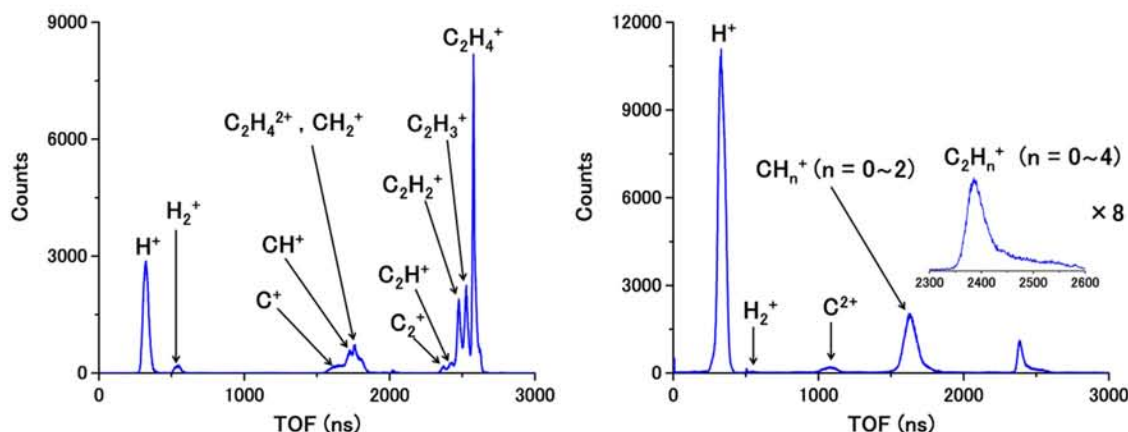


図 2-15 Ar^{8+} - C_2H_4 衝突における反跳イオンの TOF スペクトル (Before)
(左 : Ar^{7+} 右 : Ar^{6+})

本実験は散乱イオンを反跳イオンの TOF の測定トリガーとしているため、実験で得られる TOF は散乱イオンが衝突してから検出されるまでの時間を含んでいない。そのため毎実験 TOF のキャリブレーションを行い、反跳イオンの真の TOF を求めている。衝突位置を固定してキャリブレーションを行っているため、衝突範囲が広いと反跳イオンの TOF スペクトルはブロードになる。散乱イオンの検出位置は衝突位置を反映しているため、散乱イオン検出幅と反跳イオンの TOF の広がりには相関がある。測定するイベントの衝突範囲を狭くすることで、測定する反跳イオンの TOF の広がりを制限することができる。そこで、 C_2H_4 標的衝突実験は検出器手前のスリットで切り出す散乱イオンの範囲を他の分子に比べて約 6 mm 狭くして行った。

図 2-16 に切り出す範囲を狭くして行った C_2H_4 標的衝突実験の TOF スペクトルを示す。散乱イオン Ar^{7+} のときの TOF スペクトルにおいて、切り出す範囲を狭くする前では分離できなかった $^{13}\text{CCH}_4^+$ を確認することができた。散乱イオン Ar^{6+} のときの C_2H_n^+ ($n=0\sim 4$) の TOF スペクトルは Ar^{7+} のときに比べてややブロードであるが、分解能が良くなっていることが分かる。

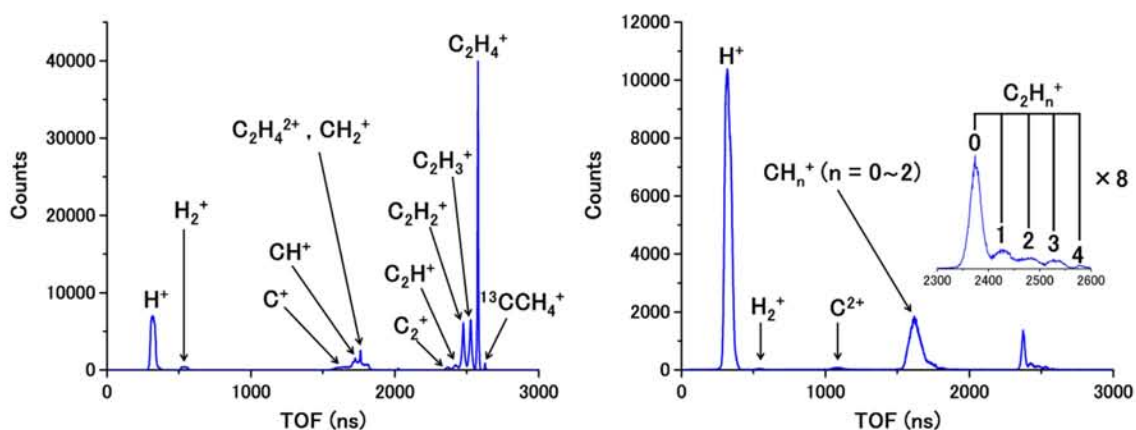


図 2-16 Ar^{8+} - C_2H_4 衝突における反跳イオンの TOF スペクトル (After)
(左 : Ar^{7+} 右 : Ar^{6+})

図 2-17 に散乱イオン Ar^{7+} における Ar 標的衝突実験での反跳イオン検出の位置情報を示す。図中の円は ϕ 120 mm の MCP を表している。切り出す範囲を狭くする前では残留ガスとの衝突が多く見られ、広い範囲で衝突している (図 2-15 左)。一方スリットを狭くした測定では衝突範囲を狭くすることができた (図 2-15 右)。

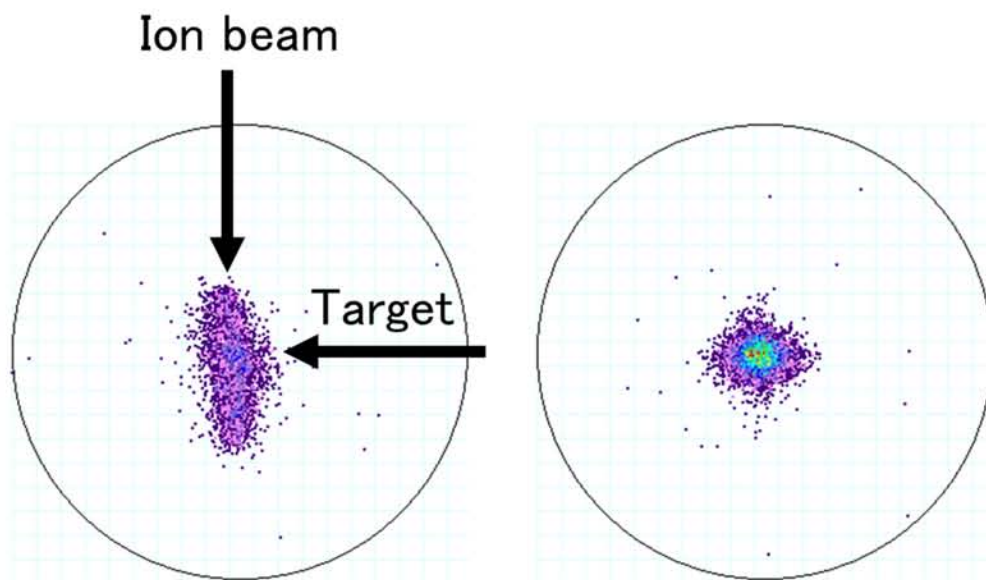


図 2-17 Ar^{8+} - Ar 衝突における反跳イオン検出の位置情報
(左 : スリット絞る前 右 : スリット絞った後)

図 2-18 に TOF 軸方向の衝突位置を示す。幾何的衝突中心は 204 mm であるので約 2~3 mm 幾何的中心よりも上部で衝突していることが分かる。またスリットを絞ることで TOF 軸方向の衝突範囲も狭くすることができた。

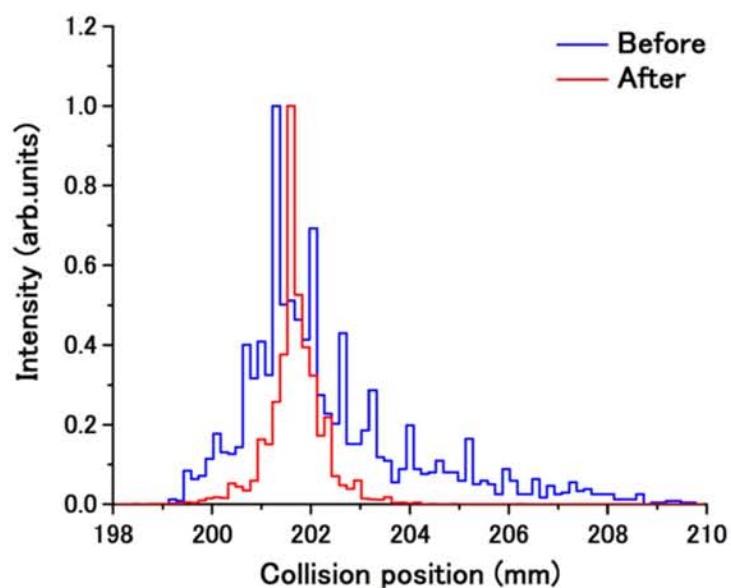


図 2-18 Ar^{8+} - Ar 衝突における TOF 軸方向の衝突位置

2.4 計算手法

2.4.1 TOF キャリブレーション

散乱イオンを反跳イオンの測定トリガーとしているため、TOF の実測値は衝突してから散乱イオンが検出されるまでの時間を含んでいない。そこで、Ar を標的とした衝突実験を行い TOF の補正を行った。

一般に衝突による運動量移行はクーロン解離の運動量と比べるとはるかに小さいため、原子標的イオンは初期運動量を持たないと近似できる。その場合 TOF は、

$$TOF = \sqrt{\frac{2z_0}{a}} = \sqrt{\frac{2z_0 m}{qeE}}$$

となる。 q は標的イオンの価数、 z_0 は衝突中心から検出器までの距離、 E は衝突領域の電場の強さである。測定値のTOFとの差(ΔT)を考慮すると、

$$TOF_{exp} = \sqrt{\frac{2z_0 m}{qeE}} + \Delta T$$

となり、ここで ΔT は衝突してから散乱イオンが検出器までに到達する時間である。TOFスペクトルのピークから価数の同定を行い、横軸を $\sqrt{\frac{m}{qe}}$ 、縦軸をTOFでプロットしたものを最小二乗法でフィッティングすることで得られた近似式の切片から ΔT を求めた。 ΔT は実験毎に計算した。各実験での ΔT は表2-3のようになった。各実験で ΔT が異なるのは実験毎にイオンビームの軌道が微妙に異なるためである。

表 2-3 各実験での ΔT

標的分子	ΔT (ns)
N ₂	200.6
CO	219.3
CO ₂	205.9
OCS	203.8
C ₂ H ₄ (-Ar ⁸⁺)	202.9
C ₂ H ₄ (-Ar ⁴⁺)	269.0

2.4.2 KER

KER は解離するときに放出する反跳イオンの運動エネルギーの和であり、始状態の

ポテンシャルエネルギーと解離状態のポテンシャルエネルギーの差が運動エネルギーとして放出される。電離したときの分子イオンのエネルギーが高ければ KER は高くなり、解離後のフラグメントが励起状態であれば KER は低くなる。またブロードな KER 分布であれば、分子イオンは様々な電子状態から解離することが考えられ、シャープな分布であれば分子イオンの取る電子状態は少ない。つまり KER 分布を調べることで、分子イオンの電子状態について考察することができる。ここでは KER 算出方法について述べる。

解離断片の初期運動量と KER を計算する。解離イオン n が検出された位置、飛行時間を (x_n, y_n, t_n) 、衝突中心の位置を (x_0, y_0, z_0) とすると、解離断片の初期運動量は

$$\begin{aligned} P_{nx} &= m_n \frac{x_n - x_0}{t_n} \\ P_{ny} &= m_n \frac{y_n - y_0}{t_n} \\ P_{nz} &= m_n \left(\frac{z_0}{t_n} - \frac{q_n e E t_n}{2m_n} \right) \end{aligned}$$

運動量保存則から

$$\sum P_{nx} = \sum P_{ny} = \sum P_{nz} = 0$$

となるため、衝突中心の位置は

$$x_0 = \frac{\sum \frac{m_n x_n}{t_n}}{\sum \frac{m_n}{t_n}}, y_0 = \frac{\sum \frac{m_n y_n}{t_n}}{\sum \frac{m_n}{t_n}}, z_0 = \frac{a}{2} \frac{\sum m_n q_n e t_n}{\sum \frac{m_n}{t_n}}$$

となる。

解離イオンの運動量は

$$\vec{P}_n = P_{nx} \vec{i} + P_{ny} \vec{j} + P_{nz} \vec{k}$$

となる。また KER は

$$KER = \sum \frac{P_n^2}{2m_n}$$

から求められる。

2.4.3 遅延解離の寿命計算

電子捕獲された標的分子が準安定状態の多価分子イオンとなったとき、未解離分子イオンのまま検出器に向かって加速され、寿命をもって解離する場合がある。分子イオンの寿命計算方法について下記に記す。

分子イオンの寿命を t_1 、解離してから検出器までの飛行時間を t_2 とする。また、それぞれの飛行距離を x_1 、 x_2 とすると以下の関係式が成り立つ。

$$TOF = t_1 + t_2 \quad (1)$$

$$L = x_1 + x_2 \quad (2)$$

ここでの L は衝突中心から検出器までの距離（204 mm）である。分子イオンは初速度を持たずに加速されるとすると（加速度を a_1 とする）、解離した瞬間の速度 v_d と x_1 はそれぞれ

$$v_d = a_1 t_1$$

$$x_1 = \frac{1}{2} a_1 t_1^2$$

となる。ここで、解離エネルギーは加速イオンの運動エネルギーよりもはるかに小さいので無視できるものとした。

解離してから検出器までの飛行距離は

$$x_2 = a_1 t_1 t_2 + \frac{1}{2} a_2 t_2^2$$

となる。 a_2 はフラグメントイオンの加速度である。

この式を t_2 の関数として解くと

$$t_2 = \frac{-a_1 t_1 \pm \sqrt{a_1^2 t_1^2 + 2a_2 x_2}}{a_2}$$

となり、この式に(1)式と(2)式を代入すると

$$TOF = \frac{-a_1 t_1 \pm \sqrt{a_1^2 t_1^2 + 2a_2 \left(L - \frac{1}{2} a_1 t_1^2\right)}}{a_2} + t_1$$

の式が得られる。

この式を t_1 の式に変換すると

$$t_1 = \frac{(a_2 - a_1)a_2 TOF \pm \sqrt{(a_2 - a_1)^2 a_2^2 TOF^2 - (a_2^2 - a_1 a_2)a_2(a_2 TOF^2 - 2L)}}{(a_2^2 - a_1 a_2)}$$

となり、各値を代入することで分子イオンの寿命を算出することが出来る。

第3章 結果と考察

本章では各標的分子の解離ダイナミクスに関する先行研究、本研究において各分子を標的とした目的について述べ、本研究で行った衝突実験の結果を示す。

3.1 N_2

N_2 を標的分子とした衝突実験は多種の多価イオン、幅広い衝突エネルギー範囲で行われ、 N_2 の解離ダイナミクスに関して様々な知見が得られている[26-38]。イオン化断面積の大きい高速衝突において、多価イオンの価数や速度によらず KER 分布は同じような分布になる[26,39]。一方、電子捕獲断面積の大きい低速衝突では、多価イオンの価数や速度の違いによって KER 分布も異なる[31,32,40]。また二原子分子は平衡核間距離から解離するときの運動エネルギー（以下クーロン値）は KER ピーク値と近い値になることが多い[31,47]。しかし KER 分布は 0 点振動によるクーロンモデル分布と異なり、広がった分布となる[26,29,31,34,45,47,50]。したがって KER 分布から電子捕獲された分子イオンの電子状態について考察することができる。当研究室の中太はオージェ電子を測定トリガーとした N_2 標的衝突実験を行った[36]。電荷対称性の高い解離チャネルにおいて KER ピーク値とクーロン値は近い値となり、電荷非対称性の高い解離チャネルでは、クーロン値よりも KER ピーク値の方が大きい値を取ることを示した。本実験での各解離チャネルの KER を IUAC のグループから報告されている KER[27]と比較し、多電子捕獲衝突によって形成された N_2 分子イオンの電子状態について考察した。IUAC の実験では 24 keV/u の Ar^{9+} の多価イオンを用いており、この速度領域では電子捕獲後に自動電離を起こす Transfer Ionization が支配的である[72]。高速多価イオン衝突実験（5.9 MeV/u Xe^{18+} ）の結果[26]も含め、それぞれの衝突実験における各解離チャネルの KER ピーク値を表 3-1 に示す。

表 3-1 N_2 解離チャネルにおける KER ピーク値とクーロン値

解離チャネル	KERピーク値 (eV)			クーロン値
	5.9 MeV/u ^[26]	24 keV/u ^[27]	3.0 keV/u ^[36]	
$N^{1+} - N^{1+}$	14.5	7.5, 14.5	8	13.1
$N^{1+} - N^{2+}$	30.3	20	22	26.2
$N^{1+} - N^{3+}$	53.5	20, 44	58	39.3
$N^{1+} - N^{4+}$			78	52.5
$N^{2+} - N^{2+}$	51.3	32.5	45	52.5
$N^{2+} - N^{3+}$	79.9	68	92	78.7
$N^{2+} - N^{4+}$	103.2	40, 100	128	104.9
$N^{3+} - N^{3+}$	108.7	72, 105	110	118.0

中太が行った衝突実験[36]ではオージェ電子を反跳イオンの測定トリガーとしているため、オージェ電子を放出しない解離イベントは観測できない。本研究では散乱イオンを測定トリガーとしているため、オージェ電子を放出しない解離イベントを測定することが可能である。そこでオージェ電子を放出しない解離イベントの KER 分布にも注目すると共に、様々な解離チャネルの KER 分布からオージェ電子放出数と N_2 分子イオンの電子状態の相関について考察する。

3.1.1 TOF スペクトル

N_2 を標的とした衝突実験によって得られた TOF スペクトルを図 3-1 に示す。この TOF スペクトルは検出された全ての反跳イオンの TOF をプロットしたもので、シングルヒットとダブルヒットのイベントが含まれている。反跳イオンの TOF スペクトルは全てブロードなスペクトルである。これはクーロン反発の効果で解離時に大きな運動エネルギーを持つためである。また、電荷非対称の解離において、低価数側の反跳イオンは高価数側の反跳イオンからのクーロン反発が強く受けるため、低価数側の反跳イオンのスペクトル分布は広がる。

散乱イオンが Ar^{5+} のときの TOF スペクトルにおいて、 N^{2+} のピークが割れた形になっている。散乱イオン Ar^{5+} における (N^+, N^{2+}) と (N^{2+}, N^{2+}) 解離の分岐比はイベント数から見積もるとおおよそ 1 : 2 であり、 Ar^{6+} のときでは 12 : 1 となった。 (N^{2+}, N^{2+}) 解離のような電荷対称の解離において解離イオンが TOF 軸方向に対して運動量を持たずに解離した場合、2 つの反跳イオンの TOF の差が小さくなり、装置の性質上検出できなくなる。散乱イオン Ar^{5+} では (N^{2+}, N^{2+}) の寄与が大きくなるため N^{2+} のピークは割れた形になったと考えられる。

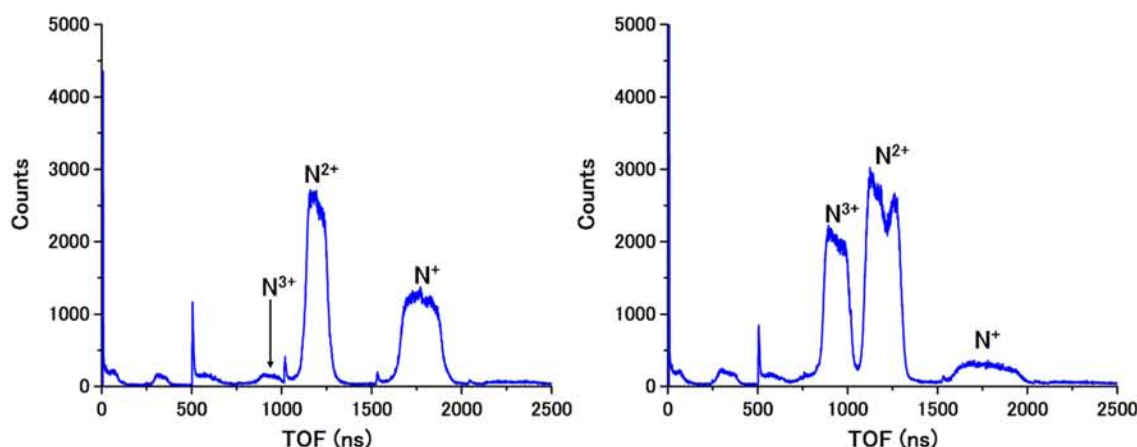


図 3-1 N₂反跳イオンの TOF スペクトル (左 : Ar⁶⁺ 右 : Ar⁵⁺)

3.1.2 Coincidence Map

TOF スペクトルのみでは解離チャネルを特定することが出来ない。そのためダブルヒットのイベントを抽出し、反跳イオンの時間相関をプロットすることで解離チャネルを特定した。

図 3-2 と図 3-3 に散乱イオンが Ar⁶⁺と Ar⁵⁺のときの Double-hit Coincidence Map を示す。横軸に最初に検出されたイオンの TOF、縦軸に 2 番目に検出されたイオンの TOF をプロットし、解離チャネルの同定を行った。TOF 軸方向に運動量を持たずに解離した場合、それぞれの反跳イオンの TOF は図中黒線の交点となる。Coincidence Map 横のカラーマップは解離チャネルの強度を対数表示で示している。N₂^{q+} (q = 3~6) の解離では Ar⁶⁺、Ar⁵⁺どちらの場合においても電荷非対称の解離より、電荷対称の解離が多いことが確認された。

各解離チャネルの島は黒線の交点を中心とした対称に広がる分布となるが、(N³⁺, N²⁺)解離の島の左下に同じような分布をした島が確認された (図 3-2 中赤丸)。この島は(N³⁺, N²⁺)に限らず他の高価数の分子イオンからの解離においても確認できる。またこれは散乱イオンの違いによらず、先行研究においては確認されていない[36]。この島が装置上の問題か、特定の解離チャネルの島かは現在検討中である。

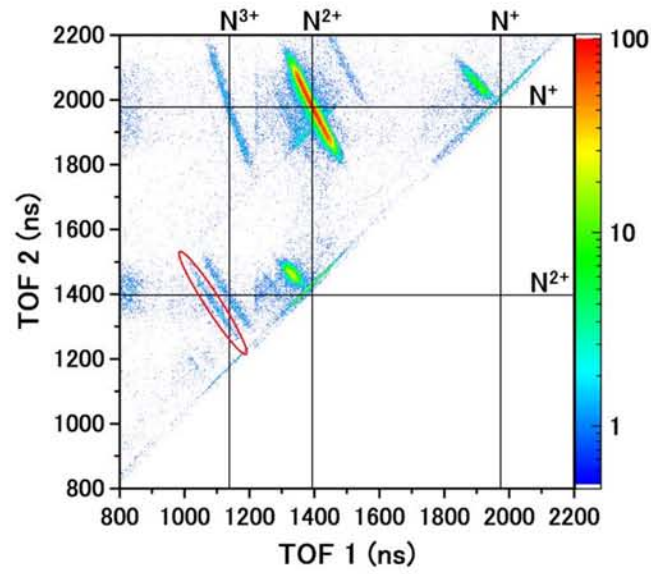


図 3-2 散乱イオン Ar^{6+} の N_2 の Coincidence Map

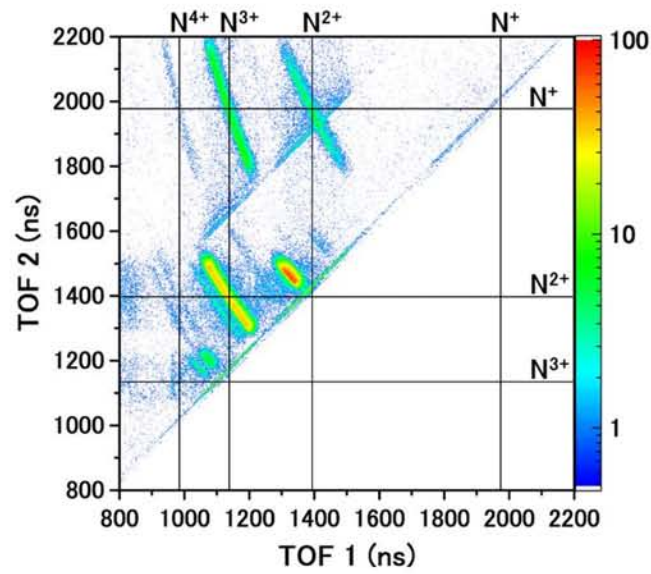


図 3-3 散乱イオン Ar^{5+} の N_2 の Coincidence Map

3.1.3 KER

各解離チャネルの KER 分布を示す。図中にクーロン値、IUAC (24 keV/u Ar^{9+}) と中太 ($3.0 \text{ keV/u Ar}^{8+}$) の KER ピーク値を示す。クーロン値が黒線、IUAC が緑色矢印、中太がオレンジ色矢印である。

散乱イオンがオージェ電子を放出しない解離チャネルは、散乱イオン Ar^{6+} のとき (2-Capture/0-Auger) の (N^+, N^+) 解離と Ar^{5+} のとき (3-Capture/0-Auger) の ($\text{N}^{2+}, \text{N}^+$) 解離である (以下では (2-C/0-A) 等と表示する)。図 3-4 に (N^+, N^+) 解離チャネルの KER 分布を示す。 (N^+, N^+) 解離は電荷対称な解離であり先行研究ではクーロン値より低い、もしくは同じ位の KER ピーク値であった。本実験での KER ピーク値は 21 eV となり、クーロン値よりも大きい値となった。

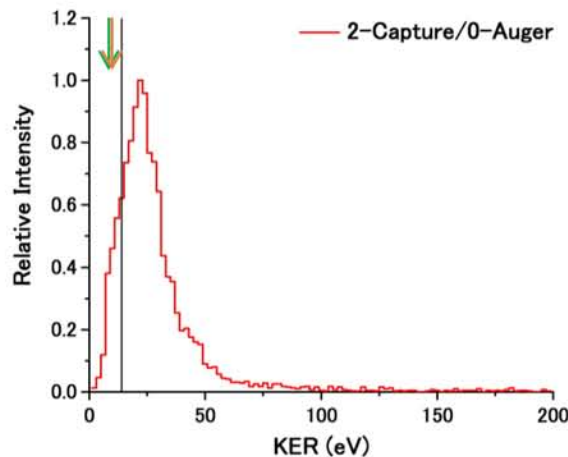


図 3-4 (N^+, N^+) 解離の KER 分布

($\text{N}^{2+}, \text{N}^+$) 解離チャネルでは (3-C/1-A)、(3-C/0-A) どちらの過程においても KER ピーク値とクーロン値はほぼ一致した (図 3-5)。これは先行研究と同様の結果となった。(3-C/0-A) 過程のときの KER 分布においてピーク値は 24 eV であるが 54 eV で再び極大値を持つ分布となった。この解離チャネルはオージェ電子放出の無いイベントであり、COB に基づくと、多価イオンは N_2 分子のポテンシャルエネルギーの低い準位の電子を捕獲したため、散乱イオンは安定であり、オージェ電子を放出しないと考えられる。一方、電子捕獲された N_2 分子イオンは高励起状態となり解離時に非常に大きな運動エネルギーを放出すると考えられる。また Coincidence Map から ($\text{N}^{2+}, \text{N}^+$) 解離チャネルを切り出す際には他の解離チャネルが混ざっている様子は無かった (図 3-6)。

(N^+, N^+) と ($\text{N}^{2+}, \text{N}^+$) 解離の KER 分布から散乱イオンがオージェ電子を放出しない解離過程では標的は非常に高いエネルギー準位から解離することが考えられる。

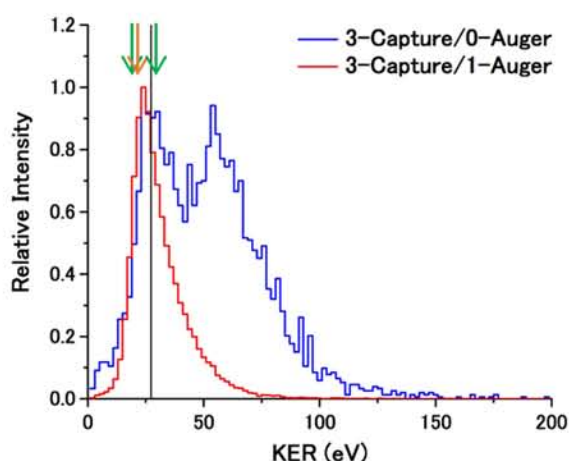


図 3-5 (N^{2+}, N^+) 解離の KER 分布

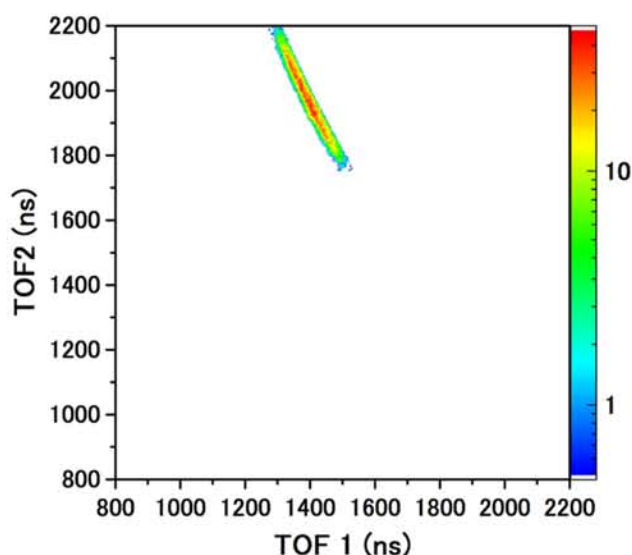


図 3-6 切り出した (N^{2+}, N^+) 解離チャンネルの Coincidence Map

電荷対称の (N^{2+}, N^{2+}) と (N^{3+}, N^{3+}) の解離チャンネルの KER 分布を図 3-7 と図 3-8 に示す。分子イオンが電荷対称の反跳イオンに解離するイベントでは、解離する瞬間の N_2 分子イオンと TOF 軸のなす角 (θ) が $\pi/2$ に近い場合、装置の性質上検出できない。そこで電荷対称の解離チャンネルでは $\theta = 0 \sim 45^\circ$ の範囲で解離したイベントを用い、KER が θ に依存しないという仮定のもとで KER 分布を算出した。

散乱イオンごとに比較できる解離チャンネルは (N^{2+}, N^{2+}) のみだが、 (N^{2+}, N^+) 解離と同様にオージェ電子放出数の少ない解離イベント (4-C/1-A) 過程の方が高エネルギー成分の多い KER 分布となった。また、KER ピーク値はクーロン値よりも大きい値となった。

(N^{3+}, N^{3+}) 解離は (6-C/3-A) 過程でのみ観測されるイベントである。KER ピー

ク値はクーロン値とほぼ一致した。KER が 200 eV 以上の解離も多く存在し、幅広い分布であることから N_2^{6+} の取る電子状態が多く存在すると考えられる。中太が行った衝突実験はオージェ電子を測定トリガーとしているため、この解離チャンネルでは (6-C/2-A) における解離イベントの存在も考えられる。(6-C/3-A) における解離は (6-C/2-A) に比べ低エネルギー成分が多いと予想されるが、本実験の KER 分布は中太の KER 分布と同様の分布となった。KER ピーク値も近い値であることから (N^{3+}, N^{3+}) 解離では (6-C/3-A) が支配的であると考えられる。IUAC での実験においてこの解離チャンネルの KER ピーク値は 72 eV と 105 eV である。105 eV は本実験と近い値であるが、72 eV は大きく異なる。72 eV のピークは N_2^{5+} から解離した N^{2+} がオージェ電子を放出するイベントによるものとしているが、本実験ではそのようなピークは確認できなかった[27]。

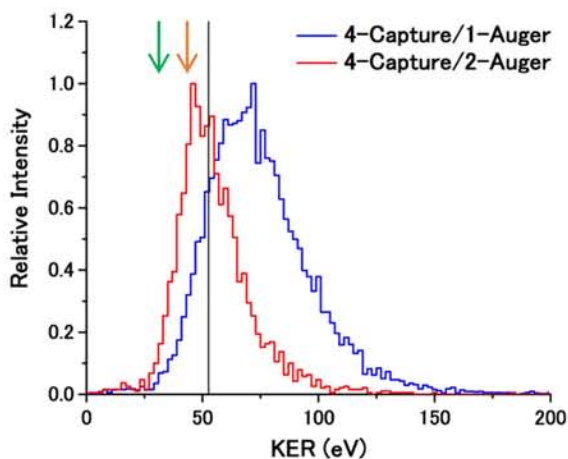


図 3-7 (N^{2+}, N^{2+}) 解離の KER 分布

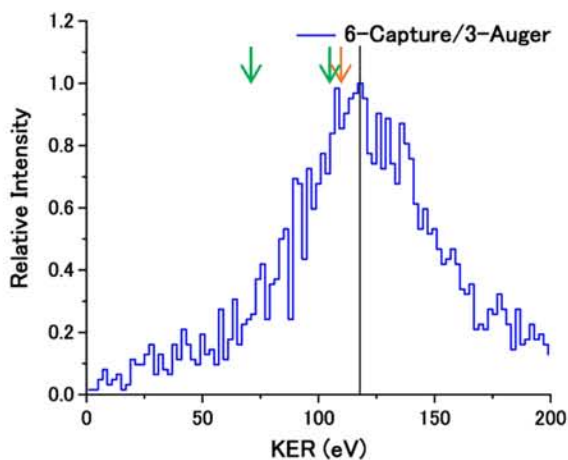


図 3-8 (N^{3+}, N^{3+}) 解離の KER 分布

図 3-9~3-12 電荷非対称な解離チャネルの KER 分布を示す。電荷非対称性が比較的高い(N^{3+}, N^+)と(N^{4+}, N^+),(N^{4+}, N^{2+})の解離チャネルにおいて、KER ピーク値はクーロン値より高い値を取り、ピーク値は(N^{3+}, N^+)で 51 eV(散乱イオン Ar^{6+})、61 eV (散乱イオン Ar^{5+})、(N^{4+}, N^+)で 81 eV、(N^{4+}, N^{2+})で 107 eV となった。

電荷非対称性が比較的低い(N^{3+}, N^{2+})の解離チャネルにおいて、KER ピーク値はクーロン値と近い値を取った。(5-C/3-A)ではこの解離イベントは少なく、KER 分布を比較することは難しいが、(5-C/2-A)の方が KER 分布は高エネルギー成分の多い分布となった。これは他の解離チャネルの結果と矛盾しない。

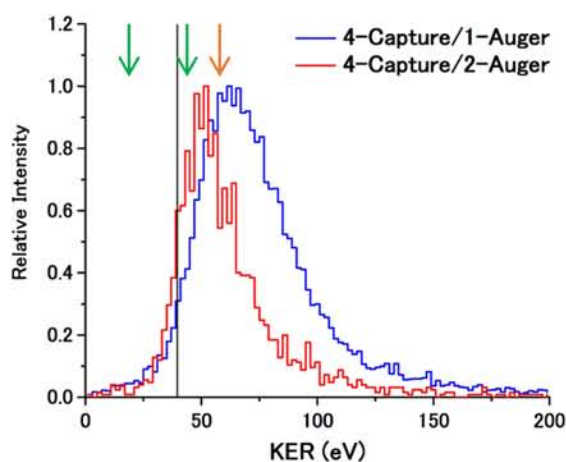


図 3-9 (N^{3+}, N^+)解離の KER 分布

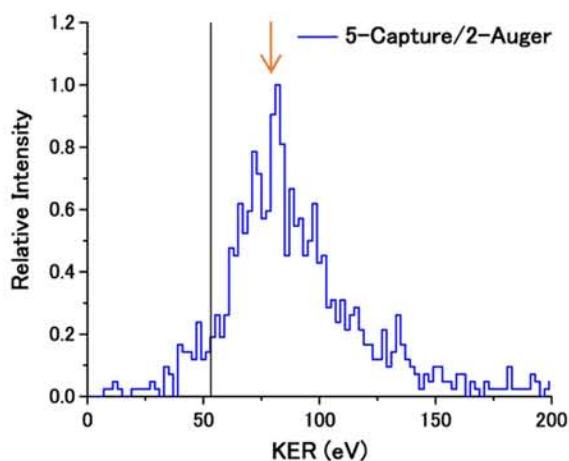


図 3-10 (N^{4+}, N^+)解離の KER 分布

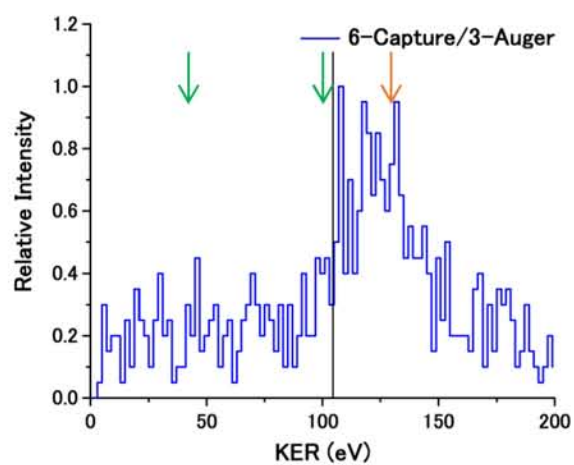


図 3-11 (N^{4+}, N^{2+}) 解離の KER 分布

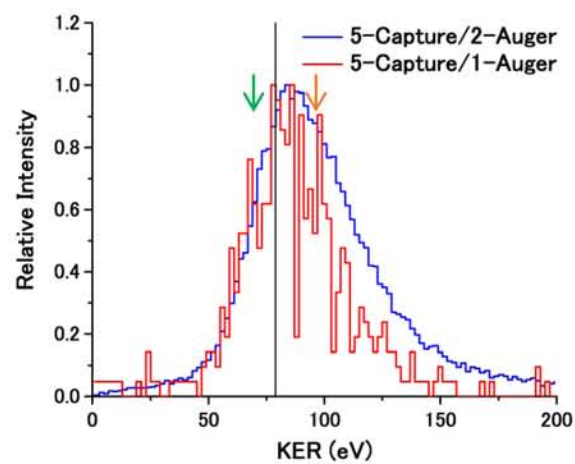


図 3-12 (N^{3+}, N^{2+}) 解離の KER 分布

3.2 CO

CO を標的分子とした衝突実験は多種の多価イオン、幅広い衝突エネルギー範囲で行われ、CO の解離における分岐比や KER 分布から分子イオンの電子状態について知見が得られている[37-52]。低速衝突実験において、CO 解離の分岐比は多価イオンの速度や価数に依存しないが KER 分布はイオン種によって異なることが報告されている[39]。一方、ボーア速度に近い中速領域の衝突実験では、電子捕獲過程とイオン化過程で分岐比が異なる[50]。またどの速度領域においても CO^{q+} ($q=4, 6$) の解離では、電荷非対称解離断面積よりも電荷対称解離断面積のほうが大きい[47,50-52]。

IUAC のグループから報告されている各解離チャネルにおける KER ピーク値とクーロン値を表 3-2 に示す[52]。低価数の解離における KER ピーク値はクーロン値よりも低い値となる傾向が見られ、高価数の解離ではクーロン値と同等、あるいは大きい値となる。IUAC の実験では 30 keV/u の Ar^{8+} の多価イオンを衝突させているため多価イオンの速度はボーア速度 (25 keV/u) に近い。この衝突実験では N_2 標的の衝突実験[27]と同様に、放出された電子を反跳イオンの測定トリガーとしている。また表 3-2 中の解離チャネルの他に $(\text{C}^{2+}, \text{O}^{3+})$ 、 $(\text{C}^{3+}, \text{O}^{3+})$ 、 $(\text{C}^{2+}, \text{O}^{4+})$ の解離が観測されている。

表 3-2 CO 解離チャネルにおける KER ピーク値(@ IUAC)とクーロン値

解離チャネル	KERピーク値 (eV)	クーロン値 (eV)
$(\text{C}^+ + \text{O}^+)$	6.5	12.8
$(\text{C}^{2+} + \text{O}^+)$	17, 24	25.5
$(\text{C}^+ + \text{O}^{2+})$	28	25.5
$(\text{C}^{3+} + \text{O}^+)$	48	51.0
$(\text{C}^{2+} + \text{O}^{2+})$	42, 25	38.3

3.2.1 TOF スペクトル

CO を標的とした衝突実験によって得られた TOF スペクトルを図 3-13 に示す。 N_2 解離の TOF スペクトルと同様に解離した反跳イオンの TOF スペクトルはブロードなスペクトルとなった。分子イオンは TOF 軸方向に運動量を持たずに加速されるため、シャープなスペクトルになる。散乱イオン Ar^{7+} では CO^{2+} が観測されたが、 Ar^{6+} では観測されなかった。このことから (2-C/O-A) において CO^{2+} は解離することを示唆している。

本来散乱イオン Ar^{6+} において本来 1 電子捕獲のイベントは観測されないが、散乱イオン Ar^{6+} の TOF スペクトルにおいて CO^+ のピークが確認された。これは MCP 直前のスリットでの切り出しが不十分であったため、散乱イオン Ar^{7+} でのイベントが混入していると考えられる。しかし、カウント数を比較すると Ar^{7+} トリガーイベントは 1 % 以下であるので、無視できるものとした。

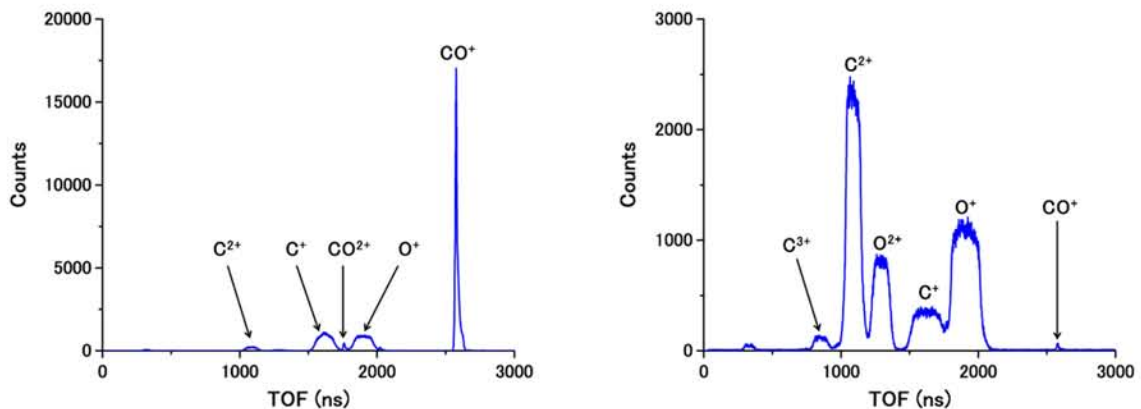


図 3-13 CO 反跳イオンの TOF スペクトル (左 : Ar^{7+} 右 : Ar^{6+})

3.2.2 Coincidence Map

図 3-14 と図 3-15 に散乱イオンが Ar^{6+} と Ar^{5+} のときの Double-hit Coincidence Map を示す。 CO^{3+} の解離において $(\text{C}^{2+}, \text{O}^+)$ の解離イベントより $(\text{C}^+, \text{O}^{2+})$ の解離イベントの方が多結果となった。これは O 原子に比べ C 原子のイオン化ポテンシャルが小さく、 $(\text{C}^{2+}, \text{O}^+)$ を形成するのに必要なイオン化エネルギーが $(\text{C}^+, \text{O}^{2+})$ に比べ少ないためである。

Ar^{7+} での (C^+, O^+) 解離チャネルの島が TOF の遅いほうに広がっている。 Ar^{6+} において $(\text{O}^{2+}, \text{O}^+)$ の解離が観測されていることから、 (C^+, O^+) の島の広がりには空気の由来の (N^+, N^+) の解離イベントが重なっていると考えられる。

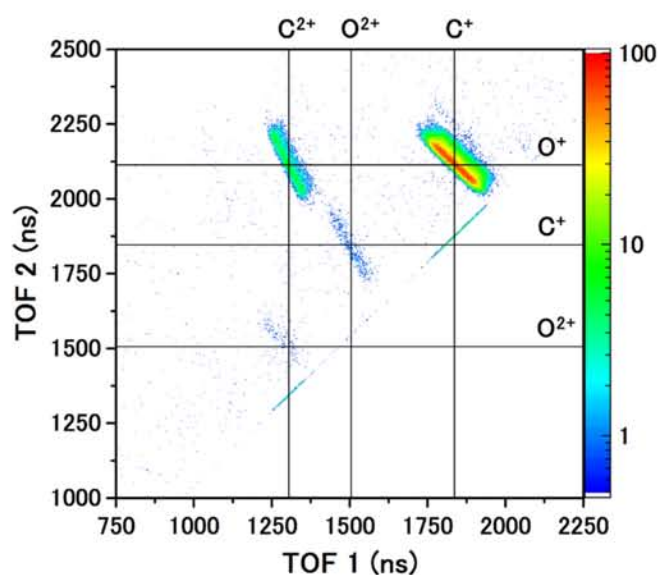


図 3-14 散乱イオン Ar^{7+} の CO の Coincidence Map

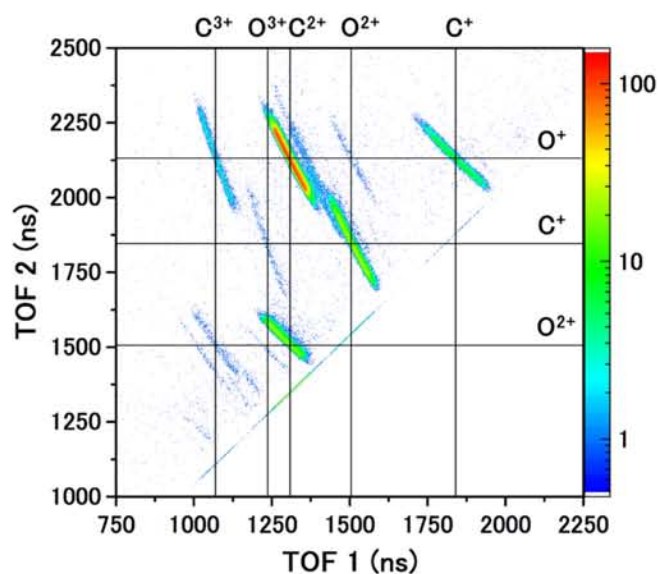


図 3-15 散乱イオン Ar^{6+} の CO の Coincidence Map

表 3-3 にイオン-イオンの二体解離における分岐比を示す。散乱イオン Ar^{7+} では (C^+, O^+) の解離がほとんどであり、最大 (4-C/3-A) の解離イベントが観測された。 Ar^{6+} では $(\text{C}^{2+}, \text{O}^+)$ の解離が主であり、最大 (5-C/3-A) の解離イベントが観測された。

表 3-3 CO イオン-イオン二体解離の分岐比

反跳粒子	Ratio(%):Ar ⁷⁺	Ratio(%):Ar ⁶⁺
(C ⁺ , O ⁺)	89.8	5.9
(C ²⁺ , O ⁺)	8.8	63.1
(C ⁺ , O ²⁺)	1.1	21.2
(C ³⁺ , O ⁺)		1.5
(C ²⁺ , O ²⁺)	0.3	7.9
(C ⁺ , O ³⁺)		0.3
(C ³⁺ , O ²⁺)		0.1

3.2.3 KER

(C⁺, O⁺)解離の KER 分布を図 3-16 に示す。図中黒線はクーロン値、緑色矢印は IUAC の KER ピーク値を示している。(2-C/1-A) での KER ピーク値は 9 eV となり、クーロン値より低い値となった。(2-C/1-A) における KER ピーク値と IUAC のピーク値は異なるが、同じような KER 分布となった[52]。(2-C/0-A) における KER ピーク値は 20 eV となり、クーロン値より大きな値となった。(2-C/0-A) はオージェ電子を放出しない過程であり、N₂ を標的とした衝突実験においても同様の傾向が見られる。CO 標的においてもオージェ電子を放出しない解離過程では、散乱イオンがオージェ電子を放出する解離過程に比べ非常に高いエネルギー準位から解離していると考えられる。また、(2-C/0-A) での KER 分布は高エネルギー側に延びた分布となっている。これは散乱イオン (2-C/1-A) に比べ (2-C/0-A) では CO²⁺ の取り得る電子状態が多いことを示唆している。

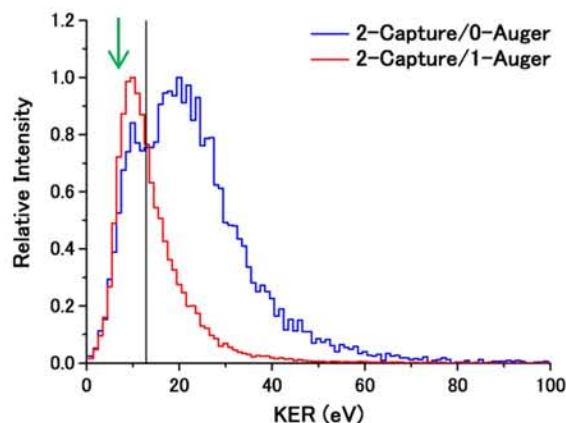


図 3-16 (C⁺, O⁺)解離の KER 分布

図 3-17 と図 3-18 に(C^{2+} , O^+)と(C^+ , O^{2+})の解離チャンネルにおける KER 分布を示す。どちらの解離チャンネルにおいても (3-C/1-A) の方が、(3-C/2-A) に比べ高エネルギー成分の多い KER 分布となった。このことから CO^{3+} は (3-C/1-A) の方が高励起状態からの解離が多いことが示唆される。クーロン値と KER ピーク値を比較すると、(C^{2+} , O^+)の解離ではクーロン値より低い値となり、(C^+ , O^{2+})の解離ではクーロン値よりも高い値となった。これは IUAC の実験も含め高速 F^{4+} の高速衝突実験においても報告されている[47,52]。この 2 つの解離チャンネルをオージェ電子放出数の同じ解離イベントごとに比較すると、どちらも(C^+ , O^{2+})解離の方が高エネルギー成分の多い分布となっている。各原子のイオン化エネルギーから解離イオン種の生成エネルギーを見積もると(C^{2+} , O^+)では 49.3 eV、(C^+ , O^{2+})では 59.9 eV であり、後者の方が高い。一般的に同じ電子状態から解離した場合、解離フラグメントのエネルギーが高いと KER は小さくなるが、本実験では逆の結果が得られた。このことから、 CO^{3+} の取る電子状態によって解離経路が異なることが示唆される。

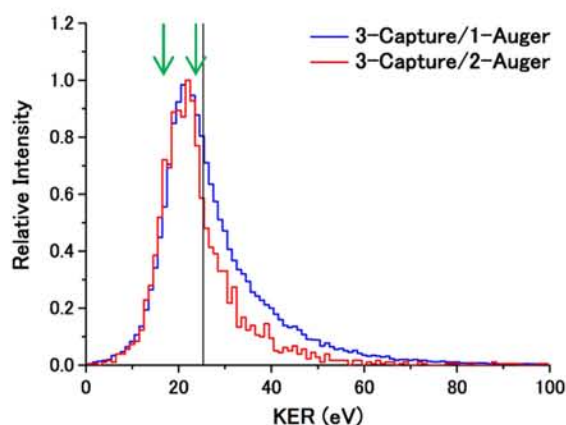


図 3-17 (C^{2+} , O^+)解離の KER 分布

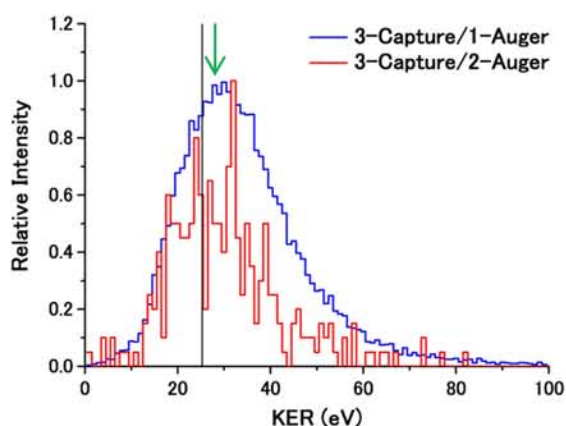


図 3-18 (C^+ , O^{2+})解離の KER 分布

図 3-19 に散乱イオン Ar^{6+} (4-C/2-A) における CO^{4+} 解離の KER 分布を示す。 $(\text{C}^+, \text{O}^{3+})$ 、 $(\text{C}^{2+}, \text{O}^{2+})$ 、 $(\text{C}^{3+}, \text{O}^+)$ の解離における KER のピーク値はそれぞれ 61 eV、51 eV、49 eV であった。O のイオンの価数が小さくなるにつれ KER ピーク値が小さくなる結果となった。IUAC の実験では $(\text{C}^+, \text{O}^{3+})$ の解離は観測されていないが、同様の傾向が見られ、KER 分布も同じような分布となった[52]。それぞれの解離チャネルの KER 分布の違いは CO^{3+} の解離と同様、 CO^{4+} の取る電子状態によって解離経路が異なることを示唆している。

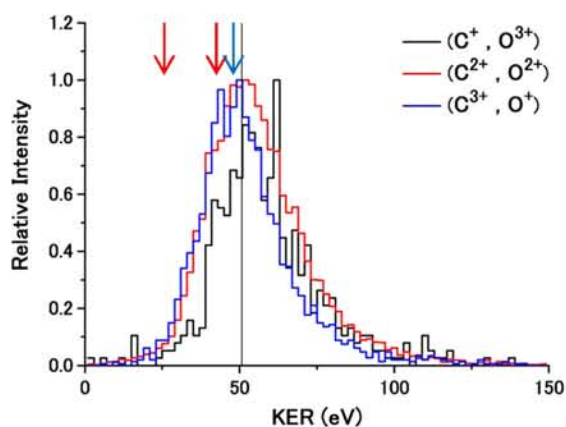


図 3-19 散乱イオンが Ar^{6+} における CO^{4+} 解離の KER 分布

3.3 CO₂

多重イオン化された三原子分子の解離では、二原子分子の解離に比べて複雑な現象が観測される[23,64,73]。多重イオン化による解離において CO₂ は直線三原子分子のモデル分子として研究が行われている。軟 X 線による内核イオン化[1-4]、電子衝突[9-12]、高強度レーザー照射[16-18]、多価イオン衝突[53-59]などを用いて幅広い分野で CO₂ の解離ダイナミクスに関する研究が行われてきた。低速 Ar⁸⁺ との衝突実験では、CO₂³⁺ が準安定 CO²⁺ を経由して解離する逐次解離が観測されている[54]。より高価数の分子イオン CO₂^{q+} (q = 4, 5) からの解離においても CO²⁺ を経由した逐次解離が観測されている[58]。この逐次解離過程の KER は直接三体解離の KER に比べ低い。これは CO₂^{q+} (q = 3~5) のエネルギー準位が低いときに逐次解離が起こりやすいことを示している。当研究室の手塚は散乱イオンの価数を区別した衝突実験を行い、逐次解離過程は散乱イオンの電子状態に依存しないことを示した[59]。このように逐次解離の持つ情報から CO₂ の解離ダイナミクスに関する知見が多く得られてきた。一方、散乱イオンの電子状態と CO₂ の解離過程の相関についてはあまり知られていない。本研究ではオージェ電子放出数を区別した解離イベントを選別し、KER 分布からオージェ電子放出数と多電子捕獲衝突により形成された CO₂ 分子イオンの電子状態の相関について考察した[60]。

3.3.1 TOF スペクトル

CO₂ を標的とした衝突実験によって得られた TOF スペクトルを図 3-20 に示す。この TOF スペクトルは検出された全ての反跳イオンの TOF をプロットしたものでシングルヒットからトリプルヒットまでのイベントが含まれている。散乱イオン Ar⁷⁺ のイベントでは一価の親イオン CO₂⁺ が優勢となったのに対し、Ar⁶⁺ のイベントでは解離イオンが優勢となり、2 価の解離イオンまでが確認できた。また、散乱イオン Ar⁶⁺ での C⁺ と C²⁺ のスペクトルが O⁺ と O²⁺ のスペクトルに比べて鋭いのは、両端の 2 つの粒子に挟まれ運動が制限されているためである。

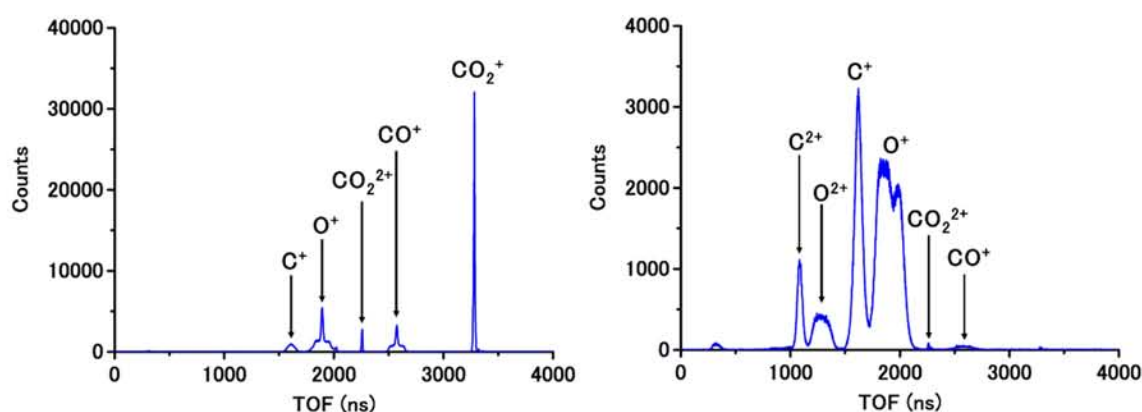


図 3-20 CO_2 反跳イオンの TOF スペクトル (左: Ar^{7+} 右: Ar^{6+})

3.3.2 Coincidence Map

図 3-21 と図 3-22 に散乱イオンが Ar^{7+} と Ar^{6+} のときの Double-hit Coincidence Map を示す。 Ar^{7+} では (O^+ , CO^+) の解離チャネルにおいて右下に延びる島がはっきりと確認できる。これは準安定 CO_2^{2+} が寿命を持って解離する遅延解離を示している。 Ar^{6+} においても僅かだが CO_2^{2+} の遅延解離成分が確認できる。またこの遅延解離は 1300 eV の電子衝突実験においても観測されている[10]。

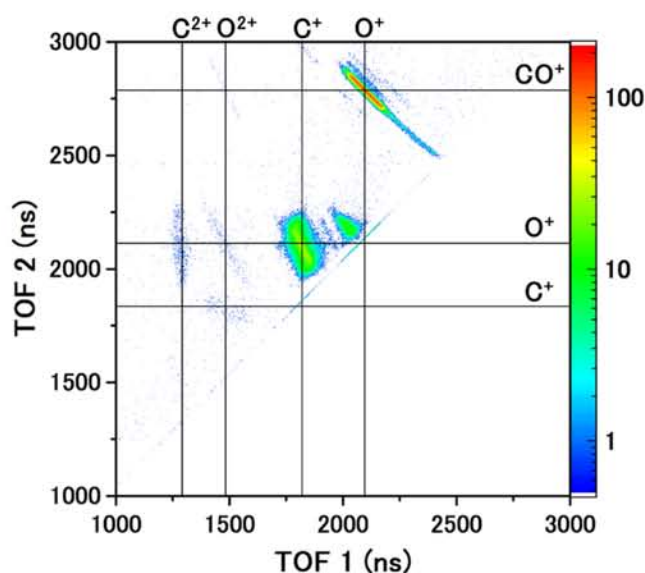


図 3-21 散乱イオン Ar^{7+} の CO_2 の Double-hit Coincidence Map

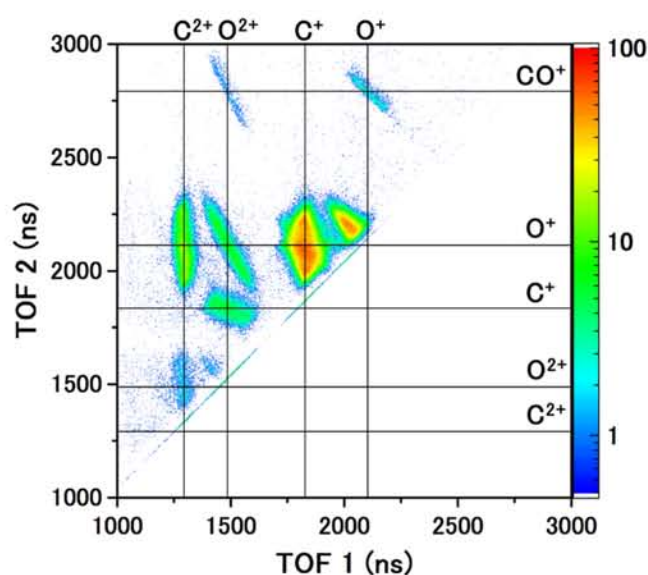


図 3-22 散乱イオン Ar^{6+} の CO_2 の Double-hit Coincidence Map

表 3-4 にダブルヒットイベントのみの反跳イオンの強度比を示す。強度比は MCP の検出効率や装置の性質上検出効率の悪いイベントの補正はせず、Double-hit Coincidence Map から切り出したイベント数のみで比較している。MCP の検出効率が 100 % でないため、実験結果から得られた中性粒子を含む三体解離イベントでは検出できないイオンも含まれている。そのため中性粒子を含む三体解離では、便宜上価数を χ とした。

散乱イオン Ar^{7+} では、分子イオンを持つ二体解離が優勢であり、 Ar^{6+} では中性粒子を含んだ三体解離が優勢であった。

表 3-4 ダブルヒットイベントにおける反跳イオンの強度比

反跳粒子	Ratio(%): Ar^{7+}	Ratio(%): Ar^{6+}
$(\text{O}^+ + \text{CO}^+)$	84.8	0.7
$(\text{O}^+ + \text{C}^+ + \text{O}^{\chi+})$	10.2	66.6
$(\text{O}^+ + \text{C}^{\chi+} + \text{O}^+)$	0.2	16.7
$(\text{O}^{2+} + \text{CO}^+)$	0.1	0.6
$(\text{O}^+ + \text{CO}^{2+})$		0.3
$(\text{O}^{2+} + \text{C}^+ + \text{O}^{\chi+})$	0.2	2.0
$(\text{O}^+ + \text{C}^{2+} + \text{O}^{\chi+})$	0.8	8.6
$(\text{O}^+ + \text{C}^{\chi+} + \text{O}^{2+})$	0.2	4.2
$(\text{O}^{2+} + \text{C}^{2+} + \text{O}^{\chi+})$		0.2
$(\text{O}^{2+} + \text{C}^{\chi+} + \text{O}^{2+})$		0.1

図 3-23 と図 3-24 に散乱イオンが Ar^{7+} と Ar^{6+} のときの Triple-hit Coincidence Map を示す。図の左上部には横軸に最初に検出されたイオンの TOF、縦軸に 2 番目に検出されたイオンの TOF をプロットし、右下部には縦軸に 2 番目に検出されたイオンの TOF、横軸に 3 番目に検出されたイオンの TOF をプロットした。散乱イオン Ar^{7+} 、 Ar^{6+} どちらの場合においても $(\text{O}^+, \text{C}^+, \text{O}^+)$ の解離が主要であった。TOF1 と TOF2 の相関において (C^+, O^+) の島が直線の交点に乗っていないのは、 (O^+) の TOF の遅い成分が 3 番目の粒子として検出されるためである。

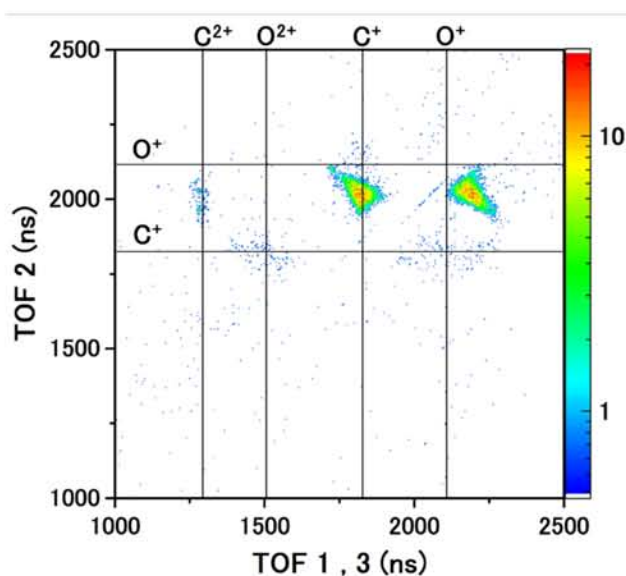


図 3-23 散乱イオン Ar^{7+} の CO_2 の Triple-hit Coincidence Map

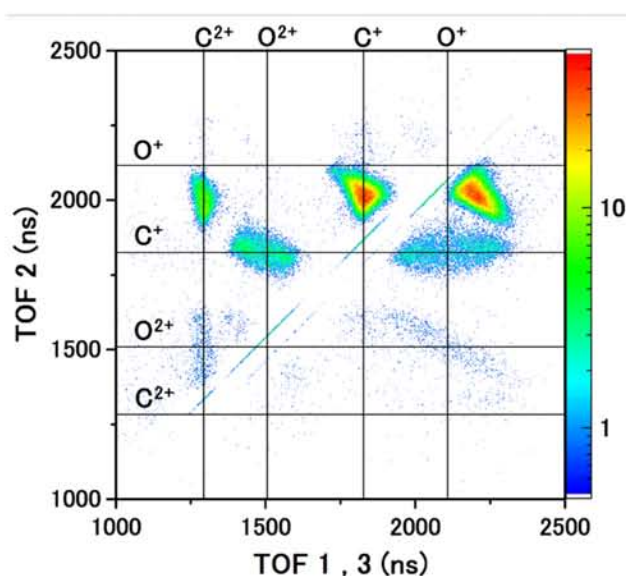


図 3-24 散乱イオン Ar^{6+} の CO_2 の Triple-hit Coincidence Map

Triple-hit Coincidence Map から解離チャネルを切り出し、分岐比を算出した (表 3-5)。散乱イオン Ar^{7+} では最大 (4-C/3-A) の解離イベントが観測された。 Ar^{6+} では最大 (6-C/4-A) の解離イベントが観測された。

表 3-5 トリプルヒットイベントにおける反跳イオンの強度比

反跳粒子	Ratio(%): Ar^{7+}	Ratio(%): Ar^{6+}
$(\text{O}^+ + \text{C}^+ + \text{O}^+)$	99.8	68.6
$(\text{O}^{2+} + \text{C}^+ + \text{O}^+)$	0.2	15.6
$(\text{O}^+ + \text{C}^{2+} + \text{O}^+)$		12.6
$(\text{O}^{2+} + \text{C}^{2+} + \text{O}^+)$		2.9
$(\text{O}^{2+} + \text{C}^+ + \text{O}^{2+})$		0.2
$(\text{O}^{2+} + \text{C}^{2+} + \text{O}^{2+})$		0.1

3.3.3 遅延解離過程

$(\text{CO}^+, \text{O}^+)$ の解離チャネルにおいて準安定状態の CO_2^{2+} が寿命を持って解離する遅延解離過程が Double-hit Coincidence Map で確認された。図 3-25 に遅延解離過程の概略図を示す。

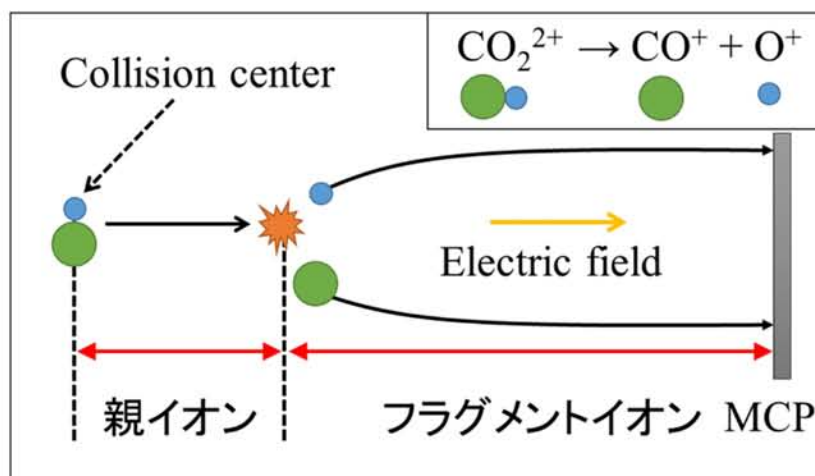


図 3-25 遅延解離過程の概略図

図 3-26 に $(\text{CO}^+, \text{O}^+)$ の解離チャネルの Coincidence Map を示す。横軸は先着イオン (O^+) の TOF、縦軸は後着イオン (CO^+) の TOF である。点線の交点を中心とする対称な分布は直接解離過程の運動エネルギーを反映している。一方、非対称に右下に延びる構造は衝突中心で生成した準安定 CO_2^{2+} が飛行中に CO^+ と O^+ に解離した遅延過程に対応する。図中にプロットされている時間は CO_2^{2+} が解離する

までの時間を表している。シングルヒットの TOF スペクトルにおいても CO_2^{2+} のピークが観測されたため散乱イオンの電子状態によらず CO_2^{2+} には長寿命の状態があり、その寿命は $1.5 \mu\text{s}$ 以上のものもある。1300 eV の電子衝突による実験では最大 $7.3 \mu\text{s}$ の寿命を持つ CO_2^{2+} が存在することが確認されている[10]。⊗ は CO_2^{2+} がシングルヒットで観測される TOF (2478 ns) を表している。

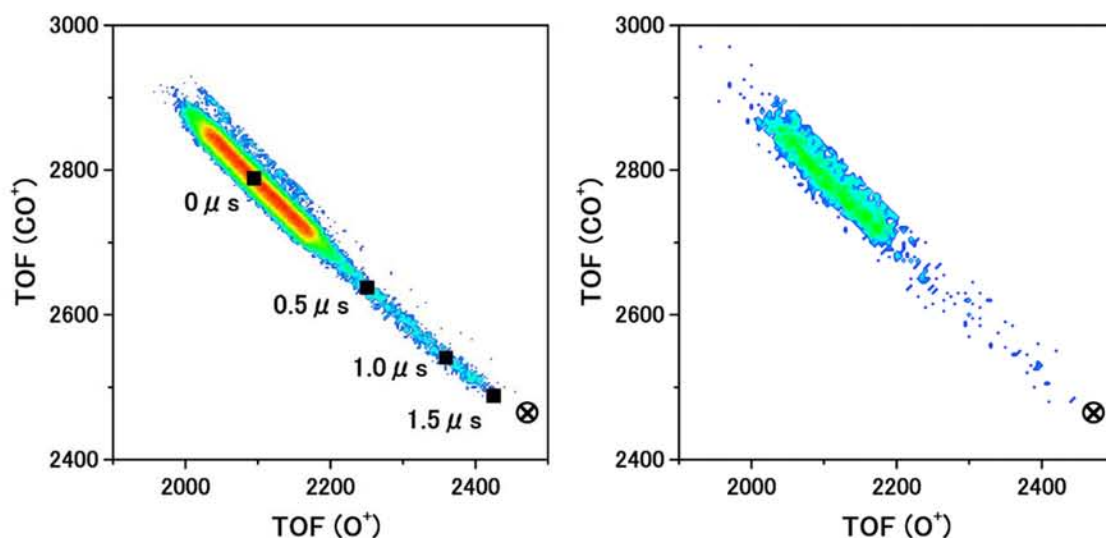


図 3-26 O^+ と CO^+ の Coincidence Map (左: Ar^{7+} 右: Ar^{6+})

3.3.4 KER

ここでは解離フラグメントが全てイオンとして解離したイベントのみ KER を算出した。二体解離イベントで散乱イオンごとに比較できる解離チャネルは(O^+ , CO^+)の解離のみである。この解離チャネルでは遅延解離も含まれているため、直接解離のみを切り出して KER を算出したが、オージェ電子放出数の違いによらず、KER 分布に差が生じない結果となった (図 3-27)。高励起状態の CO_2^{2+} では三体解離も起こると考えられ、その場合少なくとも 1 つの中性粒子を含み、検出不可能な解離イベントとなる。そのため検出可能な(O^+ , CO^+)解離イベントには高励起状態の CO_2^{2+} からの解離イベントを含むことが出来ない。従って、この KER 分布は低励起状態からの解離イベントを反映している。

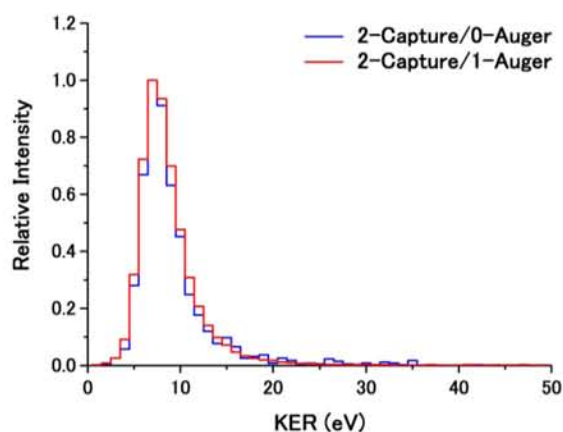


図 3-27 (O^+, CO^+) 解離の KER 分布

図 3-28 に散乱イオン Ar^{6+} (3-C/1-A) における CO_2^{3+} の二体解離の KER 分布を示す。 (O^+, CO^{2+}) の KER ピーク値は (O^{2+}, CO^+) のピーク値に比べ小さい値を取った。 CO^{2+} の安定性は CO^+ に比べ低く解離してしまうため、検出される CO^{2+} の内部エネルギーは CO^+ に比べて低いと予想される。また、 (O^+, CO^{2+}) の KER は低エネルギー側に寄る分布であることから (O^+, CO^{2+}) に解離するときの CO_2^{3+} の電子状態は低エネルギー成分を多く含むと考えられる。

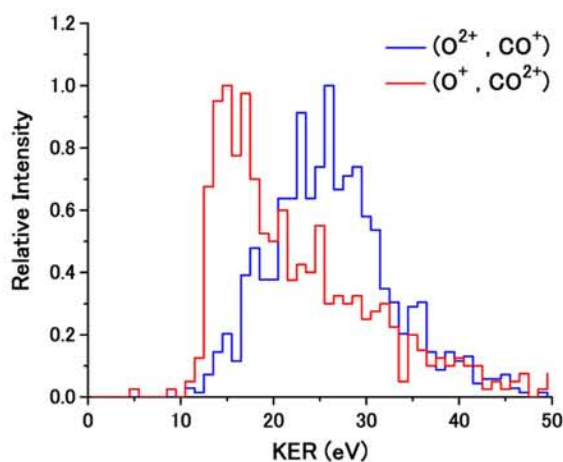


図 3-28 散乱イオン Ar^{6+} における CO_2^{3+} 二体解離の KER 分布

図 3-29 に (O^+, C^+, O^+) の解離チャネルの KER 分布を示す。三体解離のイベントで散乱イオンごとに比較できるのはこの解離チャネルのみである。 (O^+, CO^+) の二体解離イベントでは KER 分布では差が見られなかったが、三体解離イベントでは異なる KER 分布を取る結果となり、(3-C/1-A) における (O^+, C^+, O^+) 解離の KER 分布は (3-C/2-A) に比べ高エネルギー成分の多い分布となった。 CO_2^{3+} の三体解離においてはオージェ電子放出数の少ない解離過程の方が高励起状態

である CO_2^{3+} からの解離が多いと考えられる。この結果は二原子分子の解離と同様、COB の説明と矛盾は無い。

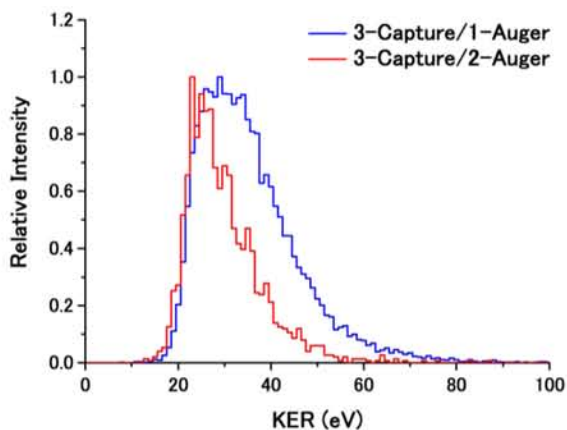


図 3-29 $(\text{O}^+, \text{C}^+, \text{O}^+)$ 解離の KER 分布

図 3-30 に散乱イオン Ar^{6+} (4-C/2-A) における CO_2^{4+} 解離の KER 分布を示す。KER ピーク値は $(\text{O}^{2+}, \text{C}^+, \text{O}^+)$ 解離で 58 eV、 $(\text{O}^+, \text{C}^{2+}, \text{O}^+)$ 解離で 50 eV であり、 O^{2+} を含む解離チャンネルの方が KER ピーク値は大きくなる結果となった。これは CO 標的衝突実験における CO^q ($q = 3, 4$) の解離と同様の結果である。各原子のイオン化エネルギーから解離イオン種の生成エネルギーを見積もるとそれぞれ 73.5 eV、62.8 eV となり、 $(\text{O}^{2+}, \text{C}^+, \text{O}^+)$ 解離の方が高い。同じ電子状態から解離した場合 $(\text{O}^{2+}, \text{C}^+, \text{O}^+)$ 解離の KER の方が小さくなるが、CO 解離と同様、本実験においても逆の結果が得られた。この結果から CO_2 標的においても CO_2^{4+} の取る電子状態によって解離経路が異なることが明らかになった。

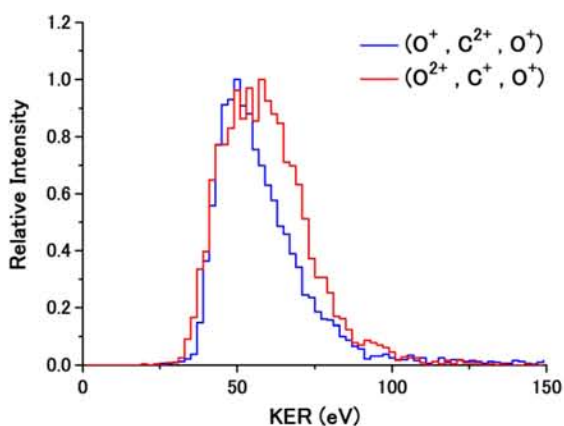


図 3-30 散乱イオン Ar^{6+} における CO_2^{4+} 解離の KER 分布

3.4 OCS

OCS は多重電離による CO、CS 結合の解離の優先性を調べるためのモデル分子として研究されている。軟 X 線による内核イオン化[5-8]、イオン化する方法として電子衝突[13-15]、高強度レーザー照射[19-22]、そして多価イオン衝突[59,61-63]などが用いられている。500 eV の電子衝突では CO^{2+} 、 CS^{2+} を経由する逐次解離が観測され、また解離する直前の分子イオン (OCS^{4+}) の構造の違いによって解離経路が異なることが示されている[15]。この逐次解離は 150 keV Ar^+ 、5 MeV Si^{12+} との衝突実験においても観測され、 CO^{2+} 、 CS^{2+} を経由する逐次解離の比較から CS 結合の方が CO 結合よりも切れやすいことを示している[61,62]。これは CO 結合長 (1.16 Å) と CS 結合長 (1.56 Å) の違いと結合の強さを反映している。また 120 keV Ar^{8+} 衝突実験では 6 電子捕獲過程における (O^{2+} , C^{2+} , S^{2+}) 解離が観測された[63]。この解離チャネルにおける KER ピーク値はクーロン値よりも低い値となり、Dalitz plot から解離する直前の分子構造が変化した後に解離することが明らかになった[74]。このように逐次解離や解離する直前の分子構造に関する知見は多く得られているが、 CO_2 同様、散乱イオンの電子状態と OCS の解離過程の相関についてはあまり知られていない。本研究ではオージェ電子放出数を区別した解離イベントを選別し、KER 分布からオージェ電子放出数と多電子捕獲衝突により形成された OCS 分子イオンの電子状態の相関について考察した[60]。

3.4.1 TOF スペクトル

OCS を標的とした衝突実験によって得られた TOF スペクトルを図 3-31 に示す散乱イオン Ar^{7+} 、 Ar^{6+} どちらの場合においても OCS^{2+} のスペクトルが確認された。このことから散乱イオンの電子状態によらず、準安定状態の OCS^{2+} が生成されることが考えられる。散乱イオンが Ar^{6+} では 2 電子捕獲以上のイベントしか観測されないが、1 電子捕獲過程である OCS^+ のスペクトルは観測された。これは CO 標的衝突実験と同様の理由であると考えられるが、カウント数を比較すると Ar^{7+} トリガーイベントは 1 % 以下であるので、無視できるものとした。

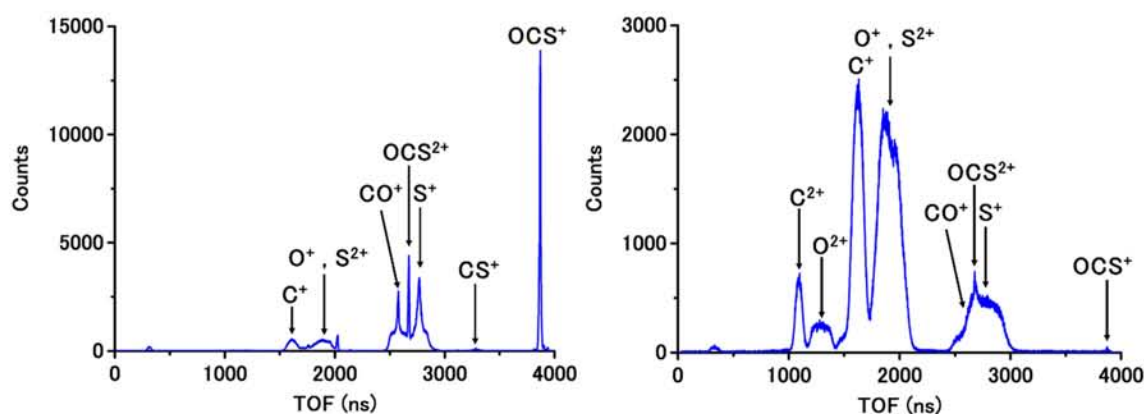


図 3-31 OCS 反跳イオンの TOF スペクトル (左 : Ar^{7+} 右 : Ar^{6+})

3.4.2 Coincidence Map

図 3-32 と図 3-33 に散乱イオンが Ar^{7+} と Ar^{6+} のときの Double-hit Coincidence Map を示す。 Ar^{7+} では $(\text{CO}^+, \text{S}^+)$ 解離が主であり、この解離チャネルの島の右上にある島は $(\text{CO}^+, {}^{34}\text{S}^+)$ の島である。 Ar^{6+} では中性粒子を含む二体解離が優勢であった。

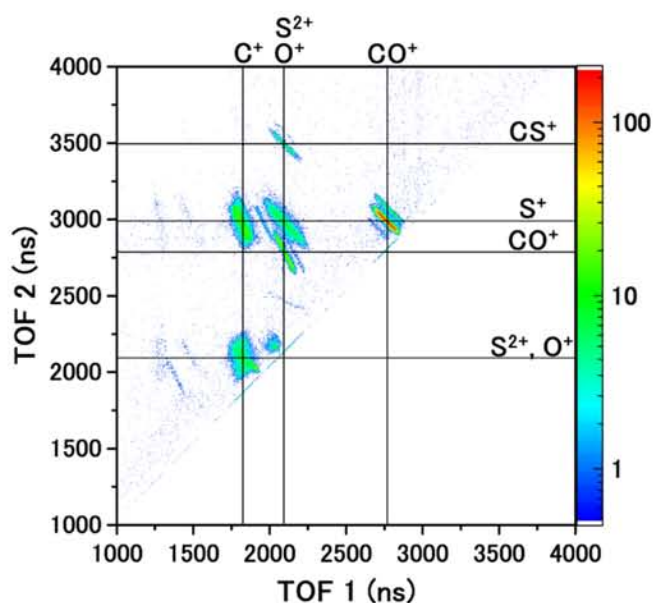


図 3-32 散乱イオンが Ar^{7+} の OCS の Double-hit Coincidence Map

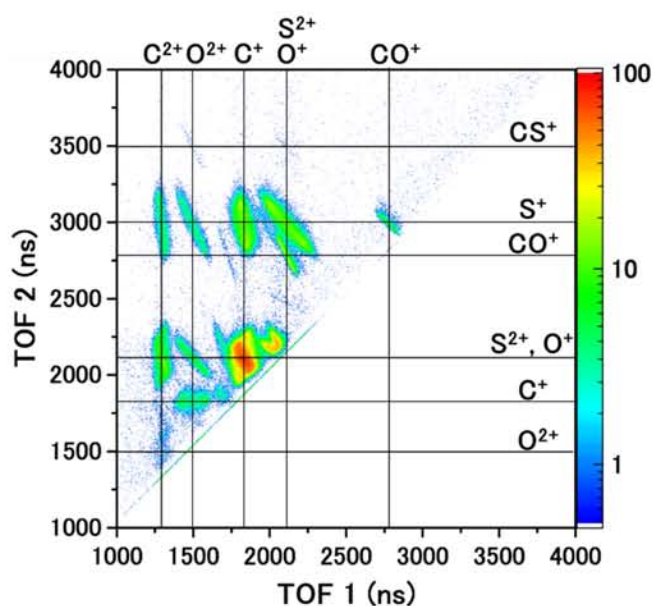


図 3-33 散乱イオンが Ar^{6+} の OCS の Double-hit Coincidence Map

Double-hit Coincidence Map から各島を切り出し、イオン-イオンの二体解離における分岐比を算出した(表 3-6)。全体として多価 S イオンが生成されやすく、 OCS^{2+} 、 OCS^{3+} の解離では CS 結合の方が CO 結合に比べ切れやすい。これは他の衝突実験の結果と同じである[61-63]。

表 3-6 OCS イオン-イオン二体解離の分岐比

反跳粒子	Ratio(%): Ar^{7+}	Ratio(%): Ar^{6+}
$(\text{CO}^+ + \text{S}^+)$	72.9	15.2
$(\text{CO}^+ + {}^{34}\text{S}^+)$	5.4	0.8
$(\text{O}^+ + \text{CS}^+)$	3.2	0.9
$(\text{CO}^+ + \text{S}^{2+})$	16.6	68.8
$(\text{CO}^+ + {}^{34}\text{S}^{2+})$	0.8	3.4
$(\text{CO}^{2+} + \text{S}^+)$	1.1	5.4
$(\text{O}^+ + \text{CS}^{2+})$		1.5
$(\text{CO}^{2+} + \text{S}^{2+})$		2.1
$(\text{CO}^+ + \text{S}^{3+})$		1.9

図 3-34 と図 3-35 に散乱イオンが Ar^{7+} と Ar^{6+} のときの Triple-hit Coincidence Map を示す。散乱イオン Ar^{7+} では最大 (4-C/3-A) の解離イベントまでが解離が観測された。 Ar^{6+} では最大 (6-C/4-A) の解離イベントまでが観測された。

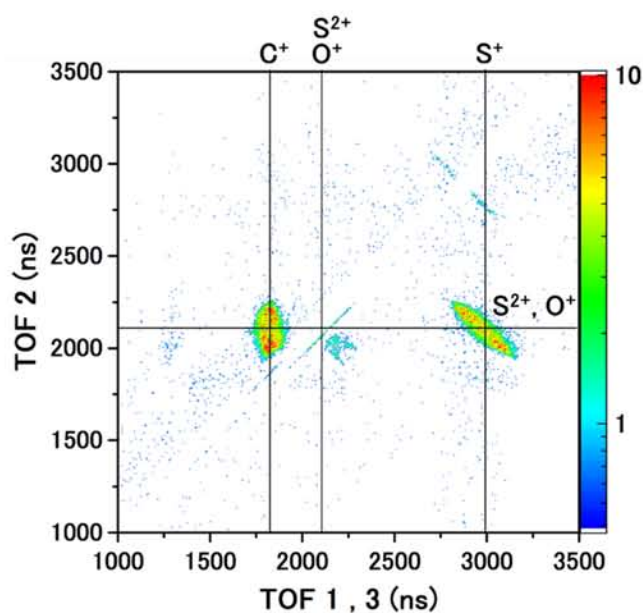


図 3-34 散乱イオンが Ar^{7+} の OCS の Triple-hit Coincidence Map

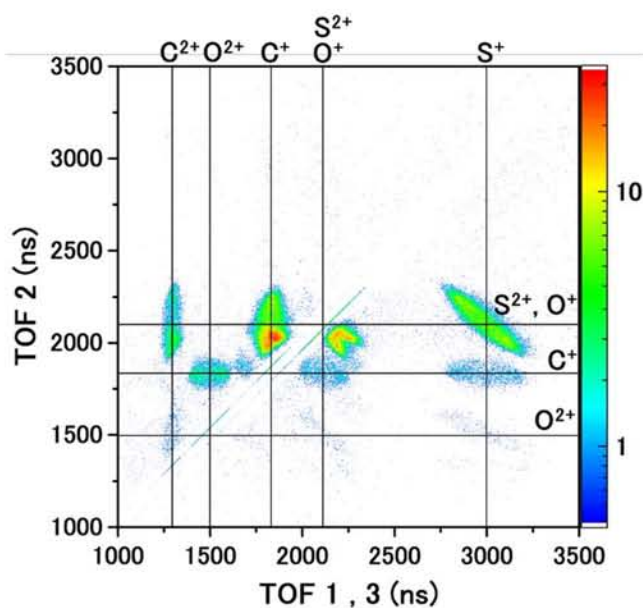


図 3-35 散乱イオンが Ar^{7+} の OCS の Triple-hit Coincidence Map

Triple-hit Coincidence Map から各島を切り出し、三体解離における分岐比を算出した (表 3-7)。OCS $^{q+}$ ($q=4, 5$) の解離では S イオンの価数が高いほうが生成されやすい。また S イオンの価数が同じ場合 C イオンの価数が高いほうが生成されやすい。これは S 原子のイオン化エネルギーが一番小さく、O 原子が一番大きいためである (表 3-8)。この結果は CO、CO₂ 解離の結果と矛盾しない。

表 3-7 OCS 三体解離の分岐比

反跳粒子	Ratio(%):Ar ⁷⁺	Ratio(%):Ar ⁶⁺
(O ⁺ + C ⁺ + S ⁺)	99.9	45.7
(O ²⁺ + C ⁺ + S ⁺)		5.8
(O ⁺ + C ²⁺ + S ⁺)		8.6
(O ⁺ + C ⁺ + S ²⁺)		26.7
(O ²⁺ + C ²⁺ + S ⁺)		0.5
(O ²⁺ + C ⁺ + S ²⁺)		2.9
(O ⁺ + C ²⁺ + S ²⁺)		8.1
(O ⁺ + C ⁺ + S ³⁺)		1.2
(O ²⁺ + C ²⁺ + S ²⁺)		0.5

表 3-8 各原子のイオン化エネルギー

	I	II	III	IV
O	13.6	35.1	54.9	77.4
C	11.2	24.4	47.9	64.5
S	10.4	23.4	35.0	47.3

3.4.3 KER

図 3-36 に(CO⁺, S⁺)の解離チャネルにおける KER 分布を示す。オージェ電子放出数の違いによらず差の無い KER 分布となった。CO₂ 標的の(CO⁺, O⁺)の解離と同様に、高励起状態の OCS²⁺は三体解離してしまうため、検出できる解離イベントは低エネルギーからの解離成分であると考えられる。この KER 分布は 5 MeV Si¹²⁺の衝突実験の KER 分布と同様の分布となった[62]。このことから(CO⁺, S⁺)に解離する OCS²⁺の取り得る電子状態は多価イオンのエネルギーや価数に依存しないことが考えられる。

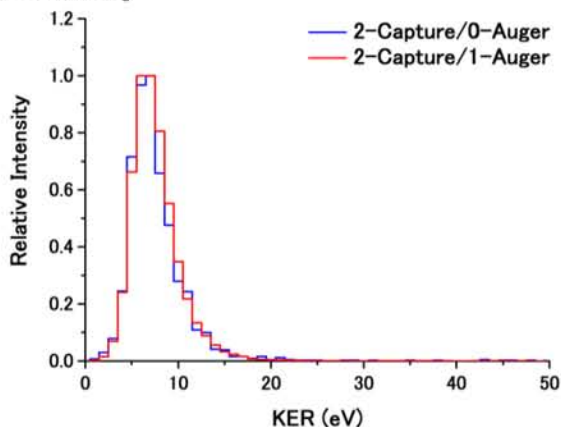


図 3-36 (CO⁺, S⁺)解離の KER 分布

図 3-37 に(O^+ , CS^+)の解離チャネルにおける KER 分布を示す。表 3-6 の分岐比から分かるとおり、散乱イオン Ar^{6+} における(O^+ , CS^+)解離イベントは少なく散乱イオンごとでの比較は難しいが、KER 分布に差の無い結果となった。

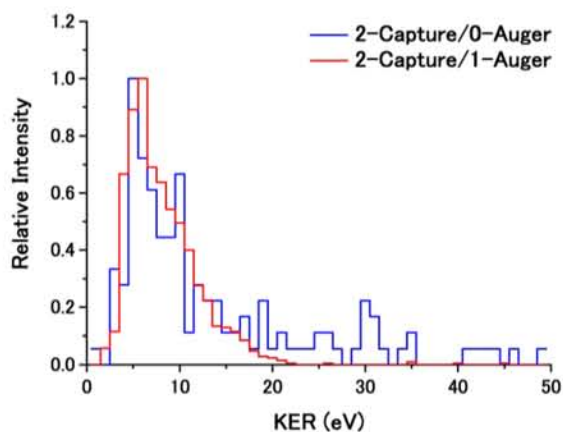


図 3-37 (O^+ , CS^+)解離の KER 分布

図 3-38 と図 3-39 に OCS^{3+} の二体解離における KER 分布を示す。どちらの解離チャネルにおいてもオージェ電子放出数の少ない方がわずかに高エネルギー成分の多い KER 分布となった。これは CO_2^{2+} の解離と同様、解離生成物に分子イオン CO^+ を含むためであると考えられる。

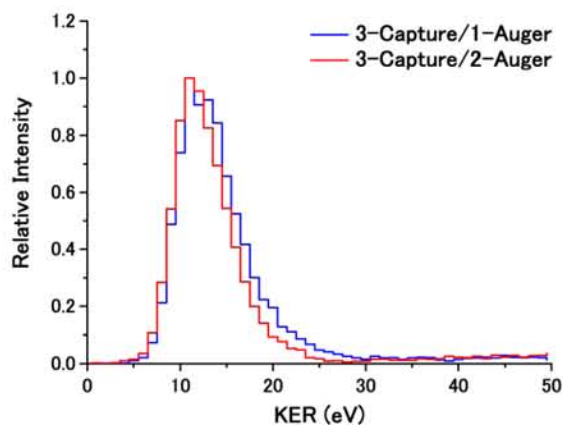


図 3-38 (CO^+ , S^{2+})解離の KER 分布

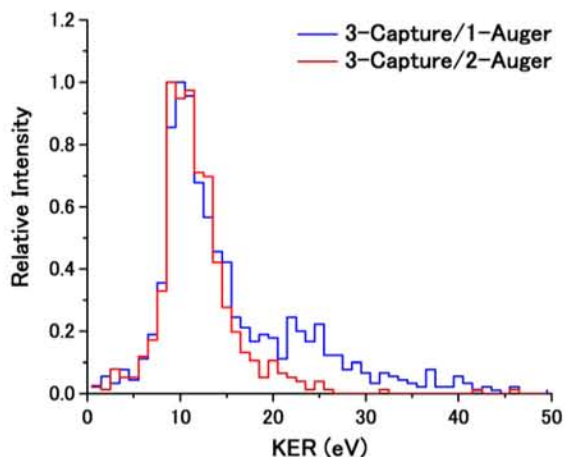


図 3-39 (CO_2^+ , S^+)解離の KER 分布

図 3-40 に(O^+ , C^+ , S^+)の解離チャンネルにおける KER 分布を示す。 CO_2^{3+} の三体解離と同様に KER 分布に大きな差が出る結果となり、(3-C/1-A) では(3-C/2-A)に比べて高励起状態の OCS^{3+} からの解離が多いことが確認された。

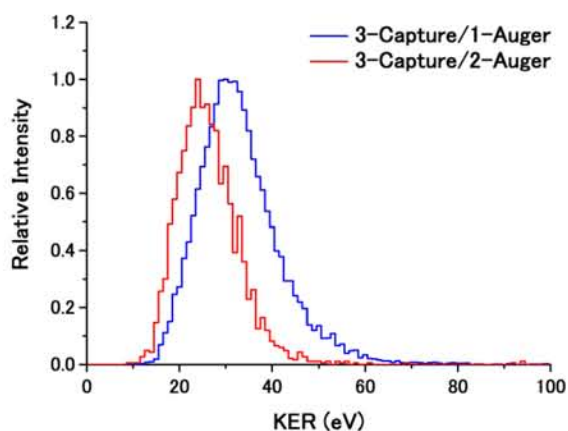


図 3-40 (O^+ , C^+ , S^+)解離の KER 分布

図 3-41 に OCS^{4+} からの三体解離における KER 分布を示す。KER ピーク値は(O^+ , C^{2+} , S^+)、(O^{2+} , C^+ , S^+)、(O^+ , C^+ , S^{2+})の順に 49.0 eV、45.0 eV、44.0 eV となった。それぞれの解離チャンネルにおけるクーロン値は 48.4 eV、44.5 eV、41.3 eV であり、KER ピーク値とほぼ一致する結果となった。またこの結果は手塚の実験結果と同様の結果となった[59]。

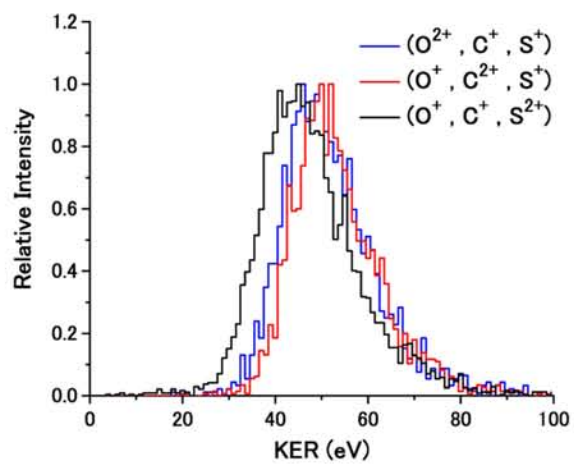


図 3-41 散乱イオン Ar^{6+} における OCS^{4+} 解離の KER 分布

3.5 C₂H₄

多原子分子の多重イオン化による分子の解離ではより複雑な現象が観測される。例えば、2種類のエネルギーの異なる Ar⁸⁺との衝突によって二重イオン化された CH₃OH²⁺の解離では分子内水素移動で形成される H₃⁺が観測されている[65,66]。高強度レーザー照射実験による CD₃OH²⁺の解離で形成される HD₂⁺と D₃⁺には途中、75~230 fs の寿命を持った中性 D₂が存在することが確認された[24]。このように分子サイズに比べ価数が小さい場合、多価分子イオンは長寿命化するとともに、解離スキームは古典的クーロンモデルから離れると考えられる。高強度レーザー照射によって二重イオン化された C₂H₄²⁺の解離では準安定 C₂H₃⁺が寿命を持って解離する遅延解離が観測されている[25]。この遅延解離過程は遅い成分と早い成分の2成分で構成されている。また遅い成分の減衰曲線は指数関数に従い、フィッティングからその寿命は約 500 ns であることを示した。本研究では低速多価イオン衝突によって電子捕獲された C₂H₄²⁺の解離ダイナミクスに関する知見を得ることを目的とした。また、標的では速度の異なる2種類の多価イオンを用いて衝突実験を行ったため、C₂H₄²⁺の解離におけるエネルギー依存性についても調べた。用いた多価イオンは 120 keV Ar⁸⁺と 60 keV Ar⁴⁺であり、それぞれの速度は 0.35 a.u. (3.0 keV/u)と 0.25 a.u. (1.5 keV/u)である。

3.5.1 TOF スペクトル

Ar⁸⁺-C₂H₄ 衝突実験によって得られた TOF スペクトルを図 3-42 に示す。散乱イオン Ar⁷⁺では一価の親イオン C₂H₄⁺が多く観測された。1760 ns 付近のシャープなスペクトルは C₂H₄²⁺である。散乱イオン Ar⁶⁺のときでは Ar⁷⁺のときに比べ、C₂H_n⁺ (n=0~3)の反跳イオンは少なく、CH_n⁺ (n=0~2)はブロードなスペクトルとなった。これは同一電子捕獲過程における C₂H₄ 分子イオンが散乱イオン Ar⁷⁺のときに比べ高いエネルギー準位にあり、大きな運動エネルギーを持って解離していることを示唆している。また散乱イオン Ar⁶⁺において C₂H₄²⁺は観測されなかった。このことから C₂H₄²⁺は (2-C/1-A) の場合のみで観測されることが明らかになった。

散乱イオン Ar⁶⁺の TOF スペクトルにおいて C₂H₄⁺のピークが観測されていることから、測定トリガーに Ar⁷⁺が混入していることが示唆される。しかし、C₂H₄⁺のカウント数を比較すると混入した Ar⁷⁺トリガーイベントは 1%以下であるので、無視できるものとした。

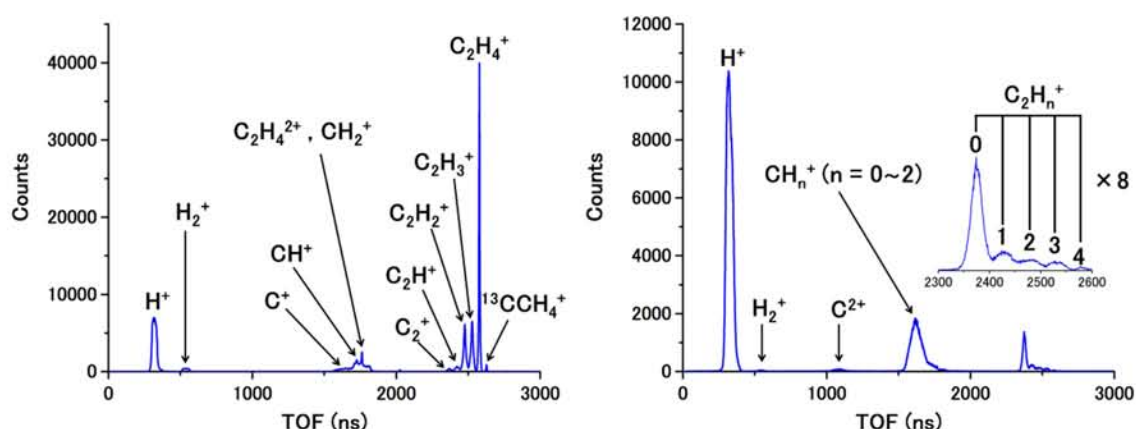


図 3-42 $\text{Ar}^{8+} - \text{C}_2\text{H}_4$ 衝突における反跳イオンの TOF スペクトル
(左 : Ar^{7+} 右 : Ar^{6+})

$\text{Ar}^{4+} - \text{C}_2\text{H}_4$ 衝突実験によって得られた TOF スペクトルを図 3-43 に示す。散乱イオン Ar^{3+} 、 Ar^{2+} どちらの場合においても $\text{Ar}^{8+} - \text{C}_2\text{H}_4$ 衝突実験の TOF スペクトルと変わらない結果となった。 Ar^{4+} 衝突において $\text{C}_2\text{H}_4^{2+}$ は散乱イオン Ar^{3+} の場合でのみ観測された。つまり $\text{C}_2\text{H}_4^{2+}$ は (2-C/1-A) でのみ観測することができる。

本実験における散乱イオン Ar^{2+} での測定では C_2H_4^+ が観測されなかったことから Ar^{3+} トリガーが全く混入しないことを示している。これは 60 keV Ar^{4+} の速度が 120 keV Ar^{8+} に比べ遅く、価数の異なる散乱イオンの分離幅が大きくなるためである。

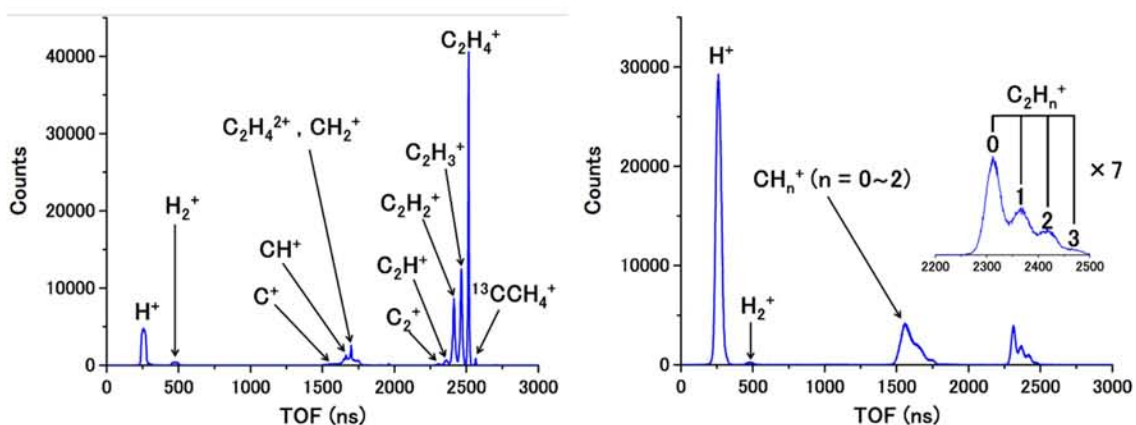
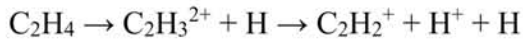


図 3-43 $\text{Ar}^{4+} - \text{C}_2\text{H}_4$ 衝突における反跳イオンの TOF スペクトル
(左 : Ar^{7+} 右 : Ar^{6+})

3.5.2 Coincidence Map

図 3-44 と図 3-45 に Ar^{8+} - C_2H_4 衝突実験における散乱イオンが Ar^{7+} と Ar^{6+} のときの Double-hit Coincidence Map を示す。 Ar^{7+} では H^+ と C_2H_n^+ ($n = 0 \sim 3$) の解離イベントが多い。各解離チャンネルにおける島の傾きが -1 に近く、また島の広がり小さいことから中性の H を含む解離イベントにおいて H の持つ運動エネルギーは非常に小さいと考えられる。

$(\text{H}^+, \text{C}_2\text{H}_3^+)$ の島から $(\text{CH}_2^+, \text{CH}_2^+)$ の島に向かって長く伸びる島が存在する。これはレーザー照射による実験と同様に準安定 $\text{C}_2\text{H}_4^{2+}$ が寿命を持って解離する遅延解離を示している [25]。また $(\text{H}^+, \text{C}_2\text{H}_2^+)$ の解離においてもわずかながら遅延解離が観測された。この遅延解離過程における反応経路を以下に示す。



遅延解離成分の島の傾きが -1 に近いことから先に中性の H が解離したと考えられる。

散乱イオン Ar^{6+} における $(\text{H}^+, \text{C}_2\text{H}_3^+)$ の解離では直接解離のみであった。TOF スペクトルにおいて $\text{C}_2\text{H}_4^{2+}$ のスペクトルが存在しないことから、オージェ電子を放出しない過程では $\text{C}_2\text{H}_4^{2+}$ は高励起状態となり瞬間的に解離すると考えられる。

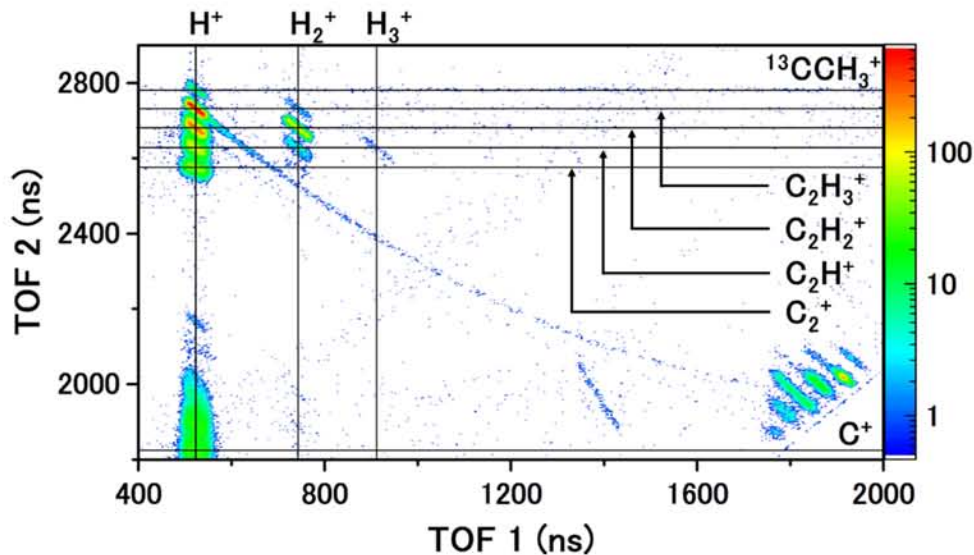


図 3-44 散乱イオンが Ar^{7+} の C_2H_4 の Double hit Coincidence Map

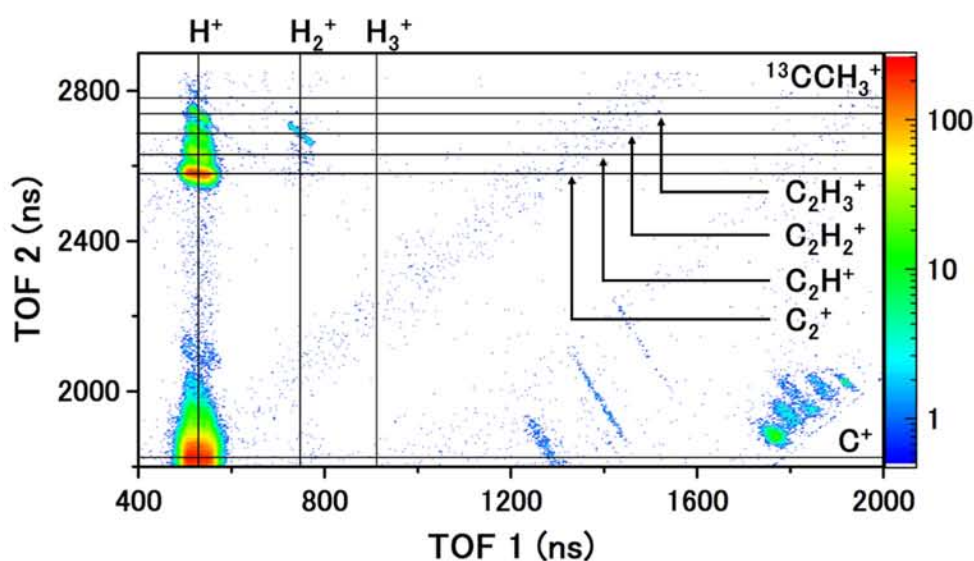


図 3-45 散乱イオンが Ar^{6+} の C_2H_4 の Double-hit Coincidence Map

図 3-46 と図 3-47 に $Ar^{4+} - C_2H_4$ 衝突実験における散乱イオンが Ar^{3+} と Ar^{2+} の Double-hit Coincidence Map を示す。 $Ar^{8+} - C_2H_4$ 衝突実験と同様、(2-C/1-A) において準安定 $C_2H_4^{2+}$ が H^+ と $C_2H_3^+$ に解離する遅延解離が観測された。 $Ar^{8+} - C_2H_4$ 衝突実験の散乱イオン Ar^{7+} のときに観測された(CH_2^{2+} , CH^+ , H)の解離 (図 3-51 中の TOF1 : 1400 ns TOF2 : 1960 ns 付近の島) は Ar^{3+} のときには観測されなかった。 $Ar^{4+} - Ar$ 衝突実験で散乱イオン Ar^{3+} における反跳イオンの測定では Ar^{3+} が観測されなかった。つまり散乱イオン Ar^{3+} では最大 (2-C/1-A) までしか起こらないので、(3-C/2-A) である(CH_2^{2+} , CH^+ , H)の解離は観測されなかったと考えられる。

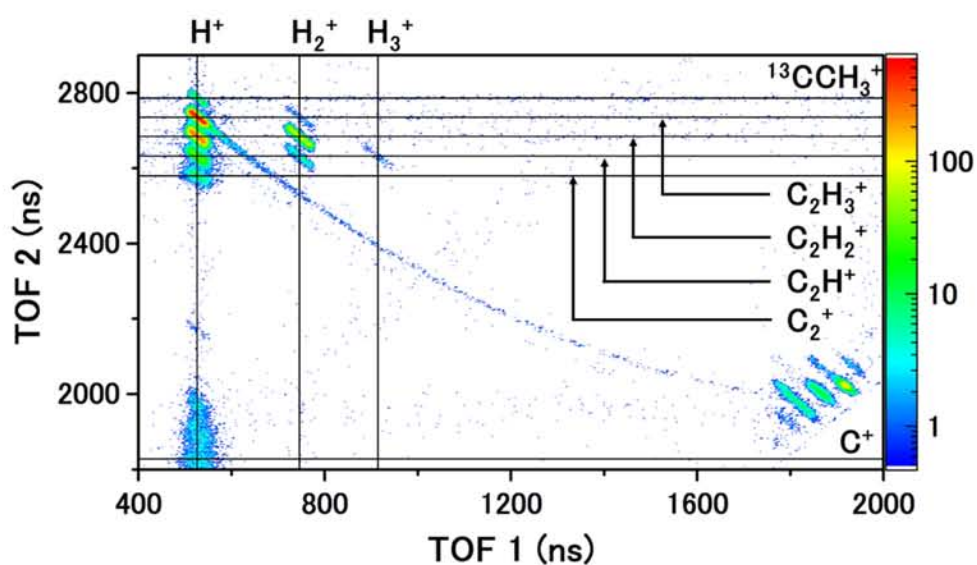


図 3-46 散乱イオンが Ar^{3+} の C_2H_4 の Double-hit Coincidence Map

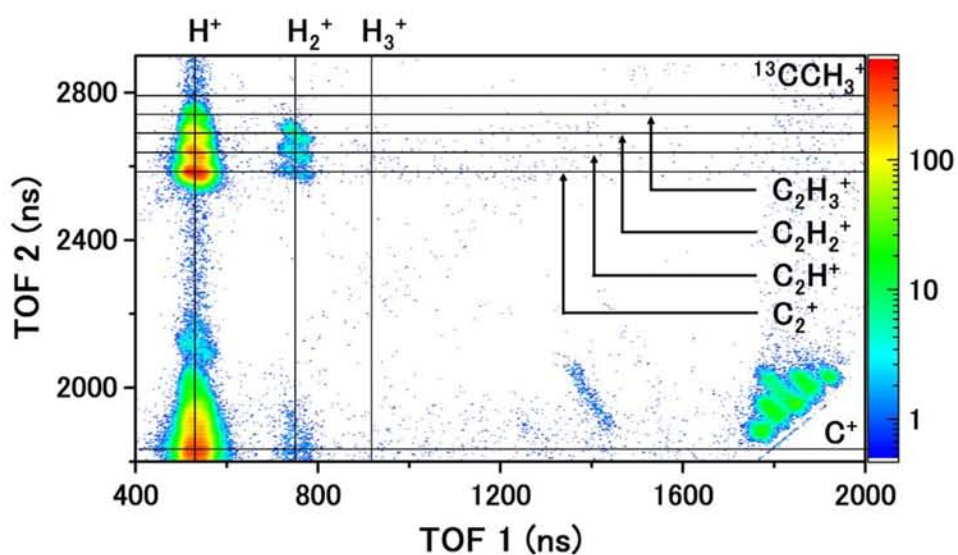


図 3-47 散乱イオンが Ar^{2+} の C_2H_4 の Double-hit Coincidence Map

3.5.3 遅延解離過程

図 3-44 と図 3-46 の Coincidence Map からレーザー照射と同様に、低速多価イオン衝突においても準安定 $C_2H_4^{2+}$ が H^+ と $C_2H_3^+$ に解離する遅延解離の存在が確認された。また準安定の $C_2H_4^{2+}$ は (2-C/1-A) でのみ形成されることも明らかになった。ここでは $C_2H_4^{2+}$ の遅延解離の詳細について述べる。

(H^+ , $C_2H_3^+$) 解離チャネルの拡大図を図 3-48 に示す。図中の数字は $C_2H_4^{2+}$ の寿命 τ である。寿命の計算方法は第 2 章の 2.3.3 に示してある。 $\tau=0$ ns のときを反跳イオンが TOF 軸方向運動量を持たずに解離したときの TOF とし、 $TOF1 \leq 560$ ns ($\tau \leq 30$ ns) の範囲を直接解離成分とした。

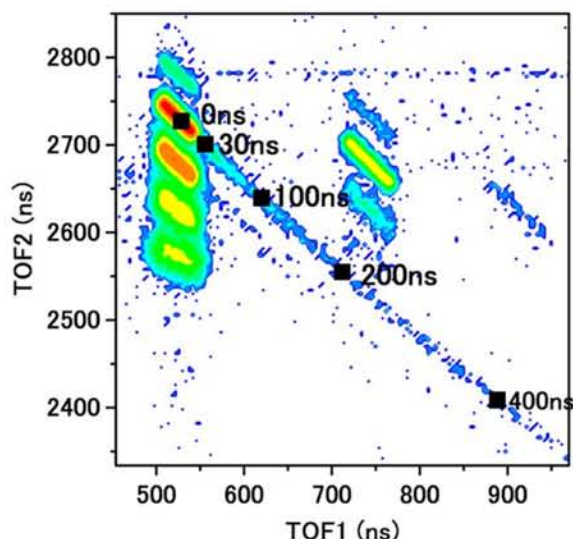


図 3-48 散乱イオンが Ar^{7+} の C_2H_4 の Double-hit Coincidence Map 拡大図

図 3-49 と図 3-50 に $C_2H_4^{2+}$ の減衰曲線を片対数ヒストグラムで示す。図 3-49 は Ar^{8+} - C_2H_4 衝突実験におけるヒストグラムで、図 3-50 は Ar^{4+} - C_2H_4 衝突実験におけるヒストグラムである。レーザー照射実験において減衰曲線は速い成分と遅い成分 2 つの成分の指数関数で構成され、フィッティングは遅い成分のみされている[25]。遅延解離するイベント数は $I(\tau) = \sum_a N_0 e^{-k_a \tau}$ で表される。 N_0 は初期数密度であり、 k_a が時定数である。図 3-49 と図 3-50 においても 2 つの指数関数でフィッティングを行った (図中黒線)。どちらにおいても速い成分 (τ_1) は減衰曲線に合ったフィッティングとなり、遅い成分 (τ_2) も $\tau=500$ ns までは減衰曲線に合ったフィッティングとなった。しかしより寿命の長い成分ではフィッティングと減衰曲線が合わない結果となり、 $C_2H_4^{2+}$ はより多くの成分で構成されていると考えられる。

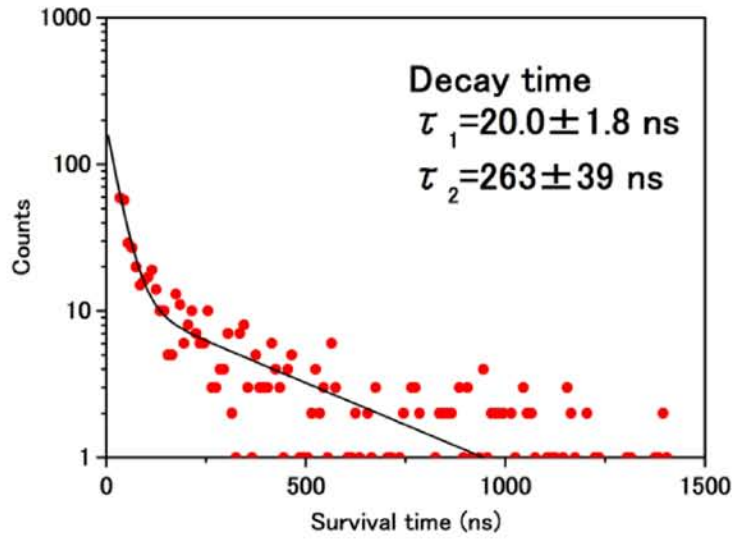


図 3-49 Ar^{8+} - C_2H_4 衝突実験における $\text{C}_2\text{H}_4^{2+}$ の減衰曲線

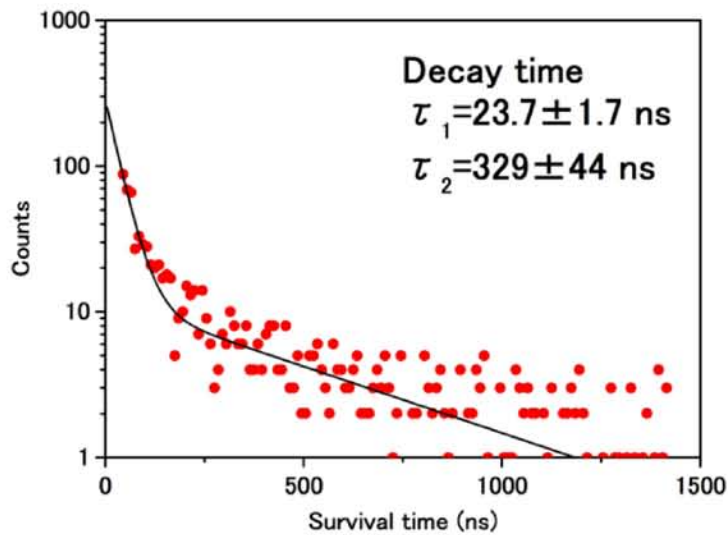


図 3-50 Ar^{4+} - C_2H_4 衝突実験における $\text{C}_2\text{H}_4^{2+}$ の減衰曲線

2つの成分の指数関数で減衰曲線にフィッティングできない場合、減衰は指数関数的ではなく「べき乗則」に従うことが多い[75]。 $\text{C}_2\text{H}_4^{2+}$ の持つエネルギー分布の広がりが大きく、またエネルギー分布が均一である場合、遅延解離するイベント数 $I(\tau)$ は

$$I(\tau) = N_0 \int k_d(E) e^{k_d(E)\tau} dE \quad (1)$$

で表すことができる。 N_0 は k_d に対して緩やかにしか変化しないので、実効的な時定数の範囲内で一定とみなすことができる。そのような場合、特定の寿命 τ に

において $I(\tau)$ の寄与が最大となる k_d は

$$\frac{d}{dk_d} I(\tau) = 0$$

$$k_d = \tau^{-1}$$

で与えられる。従って

$$I(\tau) \propto \tau^{-1}$$

となり、イベント数は寿命の逆数に比例する。より高い近似として、この比例関係とアレニウス型の速度定数 $k_d = Ae^{-E_a/k_B T}$ を用いると (1) 式は

$$I(\tau) \propto \frac{\tau^{-1}}{\ln^2(A\tau)} \quad (2)$$

と書くことができ、分母のため傾きは-1 より少し急になる。

寿命と遅延解離のイベント数の相関を両対数でプロットした結果を図 3-51 と図 3-52 に示す。図 3-51 は $\text{Ar}^{8+} - \text{C}_2\text{H}_4$ 衝突実験におけるヒストグラムで、図 3-52 は $\text{Ar}^{4+} - \text{C}_2\text{H}_4$ 衝突実験におけるヒストグラムである。図中の直線は傾き-1 の線であり、プロットは直線にフィットし、どちらの衝突実験においても (2-C/1-A) で生成した $\text{C}_2\text{H}_4^{2+}$ がべき乗則に従った遅延解離であることが明らかになった。またどちらの傾きも-1 より少し急になり、(2) 式の示すことと矛盾は無い。

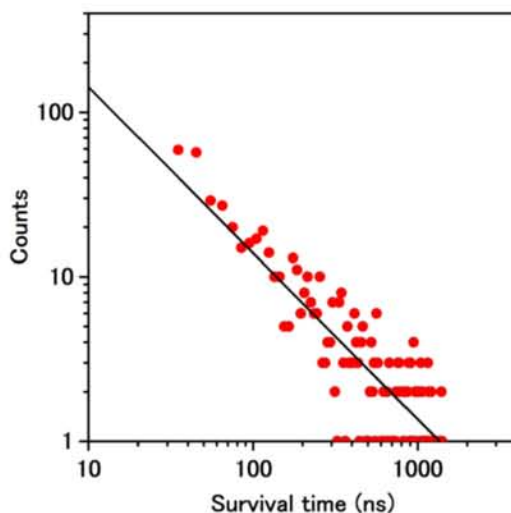


図 3-51 $\text{Ar}^{8+} - \text{C}_2\text{H}_4$ 衝突実験における $\text{C}_2\text{H}_4^{2+}$ の寿命とイベント数の両対数ヒストグラム

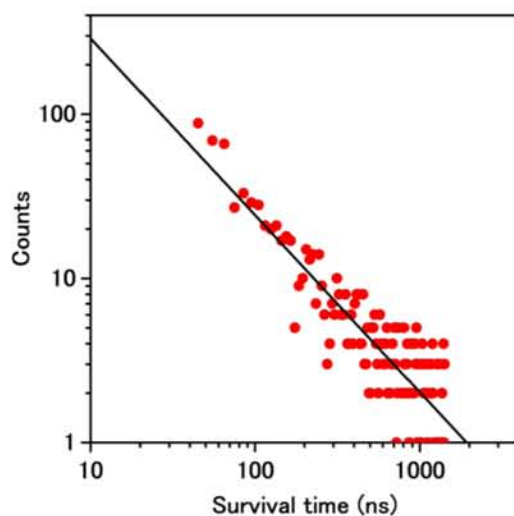


図 3-52 Ar^{4+} - C_2H_4 衝突実験における $\text{C}_2\text{H}_4^{2+}$ の寿命とイベント数の両対数ヒストグラム

3.5.4 KER

図 3-53 に Ar^{8+} - C_2H_4 衝突実験における $(\text{H}_n^+, \text{C}_2\text{H}_{4-n}^+)$ 解離 ($n=1\sim 3$) の KER 分布を示す。KER ピーク値は 5 ~6 eV となり、オージェ電子放出数の違いによらず、差の無い KER 分布となった。CO₂、OCS と同様に分子イオンを含む解離では分子イオンが高励起状態であればさらに解離する可能性があるため、差のない分布になると考えられる。

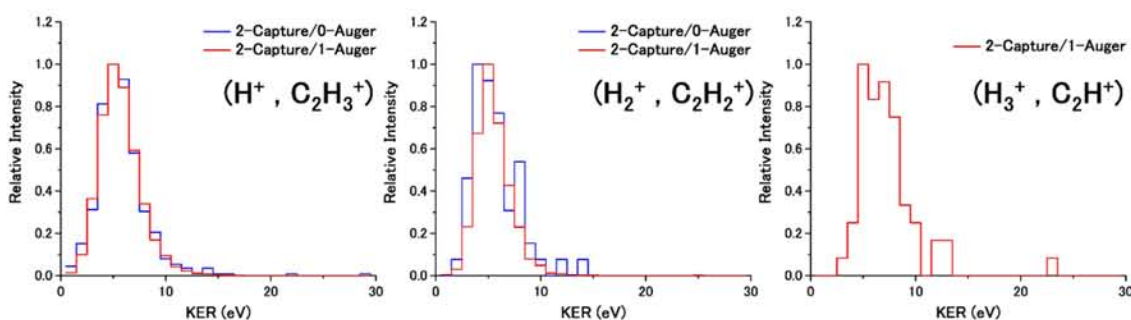


図 3-53 Ar^{8+} - C_2H_4 衝突実験における $(\text{H}_n^+, \text{C}_2\text{H}_{4-n}^+)$ 解離 ($n = 1\sim 3$) の KER 分布

図 3-54 に Ar^{4+} - C_2H_4 衝突実験における $(\text{H}_n^+, \text{C}_2\text{H}_{4-n}^+)$ 解離 ($n=1\sim 3$) の KER 分布を示す。KER ピーク値は 5 ~6 eV となり、ここでもオージェ電子放出数の違いによらず、差の無い KER 分布となった。また多価イオンの速度にも依存しない結果となった。

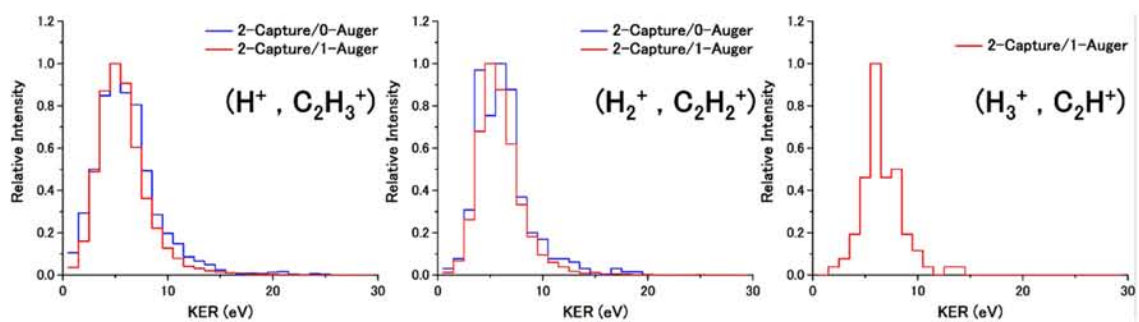


図 3-54 Ar^{4+} - C_2H_4 衝突実験における $(\text{H}_n^+, \text{C}_2\text{H}_{4-n}^+)$ 解離 ($n = 1 \sim 3$) の KER 分布

第4章 まとめ

N_2 、 CO 、 CO_2 、 OCS 、 C_2H_4 を標的分子とした低速多価イオン衝突実験を行った。本研究ではオージェ電子放出数を区別した解離イベントを選別し、散乱イオンの電子状態と分子の解離ダイナミクスの相関に関する知見を得た。

分子を構成する原子が全てイオンに解離する場合、オージェ電子放出数の少ないイベントの方が高励起状態の分子イオンからの解離が多いことが明らかとなった。この結果から散乱イオンの電子状態と標的の電子状態には逆相関があると考えられ、COB の説明と矛盾は無い。一方、分子イオンを含む解離では低励起状態からの解離成分しか検出できないため、検出された解離イベントは散乱イオンの電子状態に依存しない KER 分布となった。

参考文献

- 1 S. Hsieh and J. H. D. Eland, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **30**, 4515 (1997).
- 2 R. K. Singh, G. S. Lodha, V. Sharma, I. A. Prajapati, K. P. Subramanian, and B. Bapat, *Phys. Rev. A* **74**, 022708 (2006).
- 3 R. K. Kushawaha, S. S. Kumar, I. A. Prajapati, K. P. Subramanian, and B. Bapat, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **42**, 105201 (2009).
- 4 J. H. D. Eland, S. Zagorodskikh, R. J. Squibb, M. Mucke, S. L. Sorensen, and R. Feifel, *J. Chem. Phys.* **140**, 184305 (2014).
- 5 B. Esser, U. Ankerhold, N. Anders, and F. von. Busch, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **30**, 1191 (1997).
- 6 A. Sugita, M. Mashino, and M. Kawasaki, *J. Chem. Phys.* **112**, 7095 (2000).
- 7 M.L. Lipciuc and M.H.M. Janssen, *J. Chem. Phys.* **126**, 194318 (2007).
- 8 A. Ramadhan, B. Wales, R. Karimi, I. Gauthier, M. MacDonald, L. Zuin, and J. H. Sanderson, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **49**, 215602 (2016).
- 9 C. Tian and C. R. Vidal, *Phys. Rev. A* **58**, 3783 (1998).
- 10 B. Bapat and V. Sharma, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **40**, 13 (2007).
- 11 P. Bhatt, R. Singh, N. Yadav, and R. Shanker, *Phys. Rev. A* **85**, 042707 (2012).
- 12 E. Wang, X. Shan, Z. Shen, M. Gong, Y. Tang, Y. Pan, K.C.Lau, and X. Chen, *Phys. Rev. A* **91**, 052711 (2015).
- 13 P. Wang and C.R. Vidal, *J. Chem. Phys.* **118**, 5383 (2003).
- 14 J.E. Hudson, C. Vallance, and P.W. Harland, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **37**, 445 (2004).
- 15 Z. Shen, E. Wang, M. Gong, X. Shan, and X. Chen, *J. Chem. Phys.* **145**, 234303 (2016).
- 16 C. Cornaggia, M. Schmidt, and D. Normand, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **27**, L123 (1994).
- 17 A. Hishikawa, A. Iwamae, and K. Yamanouchi, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 1127 (1999).
- 18 G. R. Kumar, P. Gross, C. P. Safvan, F. A. Rajgara, and D. Mathur, *Phys. Rev. A* **53**, 3098 (1996).
- 19 J. H. Sanderson, T. R. J. Goodworth, A. E. Zein, W. A. Bryan, W. R. Newell, A. J. Langley, and P. F. Taday, *Phys. Rev. A* **65**, 043403 (2002).
- 20 W. A. Bryan, W. R. Newell, J. H. Sanderson, and A. J. Langley, *Phys. Rev. A* **74**, 053409 (2006).
- 21 D. Dimitrovski, M. A. samha, L. B. Madsen, F. Filsinger, G. Meijer, J. Küpper, L. Holmegaard, L. Kalhøj, J. H. Nielsen, and H. Stapelfeldt, *Phys. Rev. A* **83**, 023405 (2011).
- 22 B. Wales, É. Bisson, R. Karimi, S. Beaulieu, A. Ramadhan, M. Giguère, Z. Long, W. K. Liu, J.C. Kieffer, F. Légaré, and J. Sanderson, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **195**, 332 (2014).
- 23 F. Légaré, K. F. Lee, I. V. Litvinyuk, P. W. Dooley, S. S. Wesolowski, P. R. Bunker, P. Dombi, F. Krausz, A. D. Bandrauk, D. M. Villeneuve, and P. B. Corkum, *Phys. Rev. A* **71**, 013415 (2005).
- 24 K. Nakai, T. Kato, H. Kono, and K. Yamanouchi, *J. Chem. Phys.* **139**, 181103 (2013).

- 25 S. Larimian, S. Erattupuzha, E. Lötstedt, T. Szidarovszky, R. Maurer, S. Roither, M. Schöfler, D. Kartashov, A. Baltuška, K. Yamanouchi, M. Kitzler, and X. Xie, *Phys. Rev. A* **93**, 053405 (2016).
- 26 B. Siegmann, U. Werner, R. Mann, N. M. Kabachnik, and H. O. Lutz, *Phys. Rev. A* **62**, 022718 (2000).
- 27 J. Rajput, S. De, A. Roy, and C. P. Safvan, *Phys. Rev. A* **74**, 032701 (2006).
- 28 T. Kaneyasu, T. Azuma, and K. Okuno, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **38**, 1341 (2005).
- 29 U. Werner, K. Beckord, J. Becker, H. O. Folkerts, and H. O. Lutz, *Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res. B* **98**, 385 (1995).
- 30 U. Werner, J. Becker, T. Farr, and H. O. Lutz, *Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res. B* **124**, 298 (1997).
- 31 B. Siegmann, U. Werner, and H. O. Lutz, *Aust. J. Phys.* **52**, 545 (1999).
- 32 M. Ehrich, B. Seigmann, U. Werner, and H. Lebius, *Radiat. Phys. Chem.* **68**, 127 (2003).
- 33 A. K. Edwards and R. M. Wood, *J. Chem. Phys.* **76**, 2938 (1982).
- 34 U. Brinkmann, A. Reinköster, B. Siegmann, U. Werner, H. O. Lutz, and R. Mann, *Phys. Scr.* **T80**, 171 (1999).
- 35 A. Remscheid, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **29**, 515 (1996).
- 36 中太 克映, 首都大学東京大学院修士論文 (2011).
- 37 J. Vancura and V. O. Kostroun, *Phys. Rev. A* **49**, 321 (1994).
- 38 B. Siegmann, U. Werner, Z. Kaliman, Z. R. Lutz, N. M. Kabachnik, and H. O. Lutz, *Phys. Rev. A* **66**, 052701 (2002).
- 39 D. Mathur, E. Krishnakumar, K. Nagesha, V. R. Marathe, V. Krishnamurthi, F. A. Rajgara, and U. T. Raheja, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **26**, L141 (1993).
- 40 H. O. Folkerts, R. Hoekstra, and R. Morgenstern, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3339 (1996).
- 41 H. O. Folkerts, F. W. Blik, M. C. de Jong, R. Hoekstra, and R. Morgenstern, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **30**, 5833 (1997).
- 42 H. O. Folkerts, T. Schlathölter, R. Hoekstra, and R. Morgenstern, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **30**, 5849 (1997).
- 43 M. Tarisien, L. Adoui, F. Frémont, D. Lelièvre, L. Guillaume, J. Y. Chesnel, H. Zhang, A. Dubois, D. Mathur, S. Kumar, M. Krishnamurthy, and A. Cassimi, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **33**, L11 (2000).
- 44 H. O. Folkerts, R. Hoekstra, and R. Morgenstern, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3339 (1996).
- 45 G. Sampoll, R. L. Watwon, O. Heber, V. Horvat, K. Wohrer, and M. Chabot, *Phys. Rev. A* **45**, 2903 (1992).
- 46 I. Ben-Itzhak, S. G. Ginther, and K. D. Carnes, *Phys. Rev. A* **47**, 2827 (1993).
- 47 I. Ben-Itzhak, S. G. Ginther, V. Krishnamurthi, and K. D. Carnes, *Phys. Rev. A* **51**,

- 391 (1995).
- 48 R. L. Watson, G. Sampoli, V. Horvat, and O. Heber, *Phys. Rev. A.* **53**, 1187 (1996).
 - 49 E. Wells, T. Nishide, H. Tawara, R. L. Watson, K. D. Carnes, and I. Ben Itzhak, *Phys. Rev. A.* **77**, 064701 (2008).
 - 50 T. Mizuno, T. Yamada, H. Tsuchida, Y. Nakai, and A. Itoh, *Phys. Rev. A.* **81**, 012704 (2010).
 - 51 T. Mizuno, T. Majima, H. Tsuchida, Y. Nakai, and A. Itoh, *J. Phys.: Conf. Ser.* **58**, 173 (2007).
 - 52 J. Rajput and C. P. Safvan, *Phys. Rev. A.* **75**, 062709 (2007).
 - 53 J. H. Sanderson, T. Nishide, H. Shiromaru, Y. Achiba, and N. Kobayashi, *Phys. Rev. A.* **59**, 4817 (1999).
 - 54 N. Neumann, D. Hant, L. P. H. Schmidt, J. Titze, T. Jahnke, A. Czasch, M. S. Schöffler, K. Kreidi, O. Jagutzki, H. Schmidt-Böcking, and R. Dörner, *Phys. Rev. Lett.* **104**, 103201 (2010).
 - 55 L. Adoui, M. Tarisien, J. Rangama, P. Sobocinsky, A. Cassimi, J. Y. Chesnel, F. Frémont, B. Gervais, A. Dubois, M. Krishnamurthy, S. Kumar, and D. Mathur, *Phys. Scr. T* **92**, 89 (2001).
 - 56 L. Adoui, T. Muranaka, M. Tarisien, S. Legendre, G. Laurent, A. Cassimi, J. Y. Chesnel, X. Fléchar, F. Frémont, B. Gervais, E. Giglio, and D. Hennecart, *Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res., Sect. B.* **245**, 94 (2006).
 - 57 M. R. Jana, P. N. Ghosh, B. Bapat, R. K. Kushawaha, K. Saha, I. A. Prajapati, and C. P. Safvan, *Phys. Rev. A.* **84**, 062715 (2011).
 - 58 A. Khan, L. C. Tribedi, and D. Misra, *Phys. Rev. A.* **92**, 030701(R) (2015).
 - 59 手塚 晴明, 首都大学東京大学院修士論文 (2014).
 - 60 H. Tezuka, K. Takahashi, J. Mastumoto, R. Karimi, J. H. Sanderson, and H. Shiromaru, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **51**, 3 (2018).
 - 61 M. R. Jana, B. Ray, P. N. Ghosh, and C. P. Safvan, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **43**, 215207 (2010).
 - 62 M. R. Jana, P. N. Ghosh, B. Ray, B. Bapat, R. K. Kushawaha, K. Saha, I. A. Prajapati, and C. P. Safvan, *Eur. Phys. J. D.* **68**, 1 (2014).
 - 63 B. Wales, T. Motojima, J. Matsumoto, Z. Long, W. K. Liu, H. Shiromaru, and J. Sanderson, *J. Phys. B: At., Mol. Opt. Phys.* **45**, 045205 (2012).
 - 64 A. Khan, L. C. Tribedi, and D. Misra, *Phys. Rev. A.* **96**, 012703 (2017).
 - 65 S. De, J. Rajput, A. Roy, P. N. Ghosh, and C. P. Safvan, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 213201 (2006).
 - 66 K. Hayakawa, J. Mastumoto, H. Shiromaru and Y. Achiba, *J. Phys. B: At. Mol. Opt.*

- Phys. **44**, 075207 (2011).
- 67 H. Kumar, P. Bhatt, C. P. Safvan, and J. Rajput, J. Chem. Phys. **148**, 064302 (2018).
 - 68 A. Niehaus, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **19**, 2925 (1986).
 - 69 H. Ryufuku, K. Sasaki, and T. Watanabe, Phys. Rev. A. **21**, 745 (1980).
 - 70 G. Astner, A. Barany, H. Cederquist, H. Danared, S. Huldt, P. Hvelplund, A. Johnson, H. Knudsen, L. Liljeby and K. G. Rensfelt, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **17**, L877 (1984).
 - 71 早川 謙一, 首都大学東京大学院修士論文 (2010).
 - 72 W. Groh, A. Muller, A. S. Schlachter, and E. Salzbom, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **16**, 1997 (1983).
 - 73 R. Guillemin, P. Decleva, M. Stener, C. Bomme, T. Marin, L. Journel, T. Marchenko, R. K. Kushawaha, K. Jänkälä, N. Trcera, K. P. Bowen, D. W. Lindle, M. N. Piancastelli, and M. Simon, Nat. Commun. **6**, 6166 (2015).
 - 74 R. H. Dalitz, Phil. Mag. **44**, 1068 (1953).
 - 75 K. Hansen, J. U. Andersen, P. Hvelplund, S. P. Møller, U.V. Pedersen, and V.V. Petrunin, Phys. Rev. Lett. **87**, 123401 (2001).

謝辞

本実験の際に関東電化工業株式会社に硫化カルボニルを提供していただきました。研究支援に心より感謝いたします。

本研究を進めるにあたり、多くの方々のご協力を賜り、厚く御礼申し上げます。指導教官である城丸先生と松本先生には反応物理化学研究室に所属してからの3年間、実験指導や学会発表など大変お世話になりました。特に、研究に関して多くのアドバイスをいただき、細かい部分まで親身になってご指導いただきました。またグループミーティングで数々のご助言を頂きました田沼先生、奥野先生、古川先生、東先生をはじめとする原子物理実験研究室の皆様にも感謝いたします。最後に研究室での生活を有意義にして下さいました反応物理化学研究室の皆様、特に一緒に実験をした横川君、水村さんには多くのご協力を頂きました。心より感謝いたします。

発表論文

1. H. Tezuka, K. Takahashi, J. Mastumoto, R. Karimi, J. H. Sanderson, and H. Shiromaru, “Correlated formation of the excited states of recoil and scattered ions in multiple electron capture collision of Ar^{8+} with CO_2 and OCS ”, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 51, 3 (2018).
2. K. Takahashi, K. Yokokawa, A. Mizumura, J. Matsumoto, H. Shiromaru, H. Kumar, P. Bhatt, and C. P. Safvan, “Double ionization and delayed ionic dissociation of ethylene”, Phys. Rev. A, submitted.